Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät, Sektion II
der Ludwig-Maximilians-Universität München

am 27. Juni 1928 vorgelegt

von

Hans Bethe
aus Baden-Baden

1 9 2 8

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Referent: Prof. Sommerfeld

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
Band 87, Heft 17. 1928

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

§ 1. Der Brechungsindex für de Broglie-wellen

In der letzten Zeit ist die Wellennatur des Elektrons mehrfach durch schöne experimentelle Untersuchungen direkt nachgewiesen worden. Bei all diesen Experimenten handelt es sich um die *Kristallbeugung* von Elektronen entweder an *Einkristallen* [Davisson und Germer[1])] oder an *mikrokristallinen* Metallen [Thomson[2]), Rupp[3])]. Wir werden uns hier hauptsächlich mit der theoretischen Deutung der erstgenannten Arbeiten beschäftigen, doch sind die Resultate auch zum Teil auf die Beugung an unregelmäßig geordneten Mikrokristallen anwendbar.

In den Versuchen von Davisson und Germer fällt ein Elektronenstrahl homogener Geschwindigkeit v senkrecht auf die (111)-Fläche (Oktaederfläche) eines Nickel-Einkristalls, und es werden die nach der Eintrittsseite zurück reflektierten Elektronen beobachtet. Dabei zeigt sich, daß die Reflexion, ebenso wie bei Röntgenstrahlen, *selektiv* erfolgt: Bei gegebener de Brogliescher Wellenlänge $\Lambda = \frac{h}{mv}$ (mit anderen Worten gegebener Geschwindigkeit v) des einfallenden Strahls findet im allgemeinen nur eine kontinuierliche Streuung nach *allen* Richtungen statt, und nur für einige *diskrete* einfallende Wellenlängen werden die Elektronen vorzugsweise in eine *bestimmte* Richtung[4]) bzw. mehrere symmetrisch gelegene Richtungen ab-

---

1) C. J. Davisson u. Germer, Nature **119**. S. 558. 1927; Phys. Review **30**. S. 705. 1927; Proc. Nat. Ac. Amer. **14**. S. 317. 1928. (D. u. G. I, II, III.)

2) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A., **117**. S. 600. 1928.

3) E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**. S. 981. 1928.

4) Die Richtung des reflektierten Strahls geben wir an durch den Winkel Θ zwischen ihm und der Kristallnormalen, sowie durch einen Azimutalwinkel φ. Letzteren bezeichnen wir mit Davisson und Germer durch die Millerschen Indizes der einfachsten Kristallfläche, deren Normale

gebeugt. Aus dieser Erscheinung der selektiven Reflexion läßt sich schließen, daß die Elektronenwellen am *Raumgitter* des Nickelkristalls gebeugt werden.

Besteht so qualitativ betrachtet vollkommene Analogie zwischen der Reflexion von Elektronen und von Röntgenstrahlen, so ist quantitativ nur teilweise Analogie vorhanden: Die Beziehung zwischen der *Richtung* der gebeugten Strahlen und der de Broglieschen Wellenlänge im Vakuum, $\Lambda = \frac{h}{m v}$, bleibt unverändert

$$n \Lambda = d \sin \Theta , \tag{1}$$

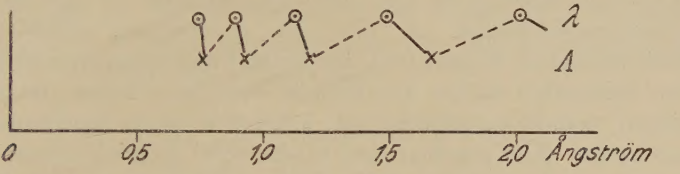
n ist dabei die Ordnung der Reflexion, d der Abstand zweier benachbarter, in der Kristalloberfläche senkrecht zur Reflexionsebene verlaufender Reihen von Atomen.[1]) Die Beziehung (1) folgt unmittelbar aus der Gitterstruktur der Kristall*oberfläche*, die ja ein einfaches Flächengitter bildet, vermittels der gewöhnlichen wellenkinematischen Überlegung, die zur Ableitung der Beugungsbilder eines Strich- bzw. Flächengitters verwandt wird; sie ist ganz unabhängig von den Beugungsphänomenen im *Inneren* des Kristalls. Letztere kommen erst in Frage für die Erklärung der *selektiven* Reflexion bzw. die Bestimmung der Größe der Wellenlängen, welche selektiv reflektiert werden können. Bezüglich dieser Größe besteht nun aber bekanntlich eine *Diskrepanz* zwischen den Wellenlängen Λ, die man nach der de Broglieschen Gleichung aus der gemessenen Geschwindigkeit v der einfallenden Elektronen berechnet, und den nach der Laueschen Theorie der Raumgitterbeugung zu erwartenden selektiv reflektierbaren Wellenlängen λ; und zwar liegt jeweils eine beobachtete Wellenlänge Λ zwischen zwei nach der Gittertheorie zu erwartenden, wobei die längste beobachtete Wellenlänge kürzer ist als die längste in jedem einzelnen Azimut zu erwartende. Fig. 1 stellt diese Verhältnisse schematisch dar.

---

in der durch einfallenden und reflektierten Strahl gelegten Reflexionsebene liegt. Für längere Elektronenwellen kommt selektive Reflexion hauptsächlich im (100)-Azimut ($\varphi = 0, 120, 240°$), im (111)-Azimut ($\varphi = 60, 180, 300°$) und im (110)-Azimut ($\varphi = 30, 90, 150, 210, 270, 330°$) in Betracht.

1) Ni hat bekanntlich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (Seite des Elementarwürfels 3,52 AE.), und es sind daher in einer Oktaeder-[(111)]-Fläche die Atome in Form gleichseitiger Dreiecke angeordnet. Für die Reflexion im (100)- und (111)-Azimut wirken die Dreiecks*seiten*, für diejenige im (110)-Azimut die *Höhen* als „Gitterstriche."

Für die beobachtete Diskrepanz gibt es nun von vornherein zwei Erklärungsmöglichkeiten: Eine Veränderung der Kristalldimensionen oder aber der Wellenlänge der einfallenden Elektronen. Davisson und Germer zogen zunächst rein phänomenologisch die erste Erklärung heran[1]) und berechneten aus ihren Versuchen, daß die Abstände der zur Oberfläche parallelen Netzebenen in der Nähe der Kristalloberfläche auf 70—95 Proz. ihres normalen Wertes im Kristallinneren kontrahiert sein müßten, um der Abweichung in den selektiv reflektierbaren Wellenlängen Rechnung zu tragen. Natürlich kann einer solchen, mit der Elektronengeschwindigkeit außerordentlich



× Beobachtete Wellenlängen Λ (nach D. u. G. II)
⊙ Beugungstheoretisch erwartete Wellenlängen λ
} im (111)-Azimut

Die Verbindungslinien ——— kennzeichnen die „neue“, die Linien ------ die alte Zuordnung

Fig. 1

stark (und noch dazu ganz unregelmäßig) variierenden Kontraktion des Kristalls eine Realität nicht zukommen, und der Kontraktionsfaktor war wohl auch von Davisson und Germer von vornherein nur als phänomenologische Beschreibung ihrer Versuche gedacht.

Die andere mögliche Annahme besteht darin, daß die Wellenlänge der de Brogliewelle, die außerhalb des Kristalls Λ beträgt, innerhalb desselben einen anderen Wert, λ, besitzt, d. h. daß dem Kristall ein Brechungsindex

$$\mu = \frac{\Lambda}{\lambda} \tag{2}$$

für de Brogliewellen zugeschrieben werden muß. Ein solcher Brechungsindex ist zunächst rein phänomenologisch von Eckart[2]) eingeführt worden. Verfasser[3]) hat unabhängig davon

1) Eine Arbeit von Patterson (Nature **120**. S. 46. 1927) beschäftigt sich theoretisch mit der Möglichkeit eines Kontraktionsfaktors.

2) C. Eckart, Proc. Nat. Acad. Washington **12**. S. 460. 1927.

3) H. Bethe, Naturwissenschaften **15**. S. 787. 1927 (zitiert als „Bethe I“).

gezeigt, daß ein Brechungsindex direkt von der Wellenmechanik gefordert wird, und daß die Annahme eines solchen tatsächlich sich genau mit den Versuchsergebnissen deckt: Die Beziehung (1) zwischen Vakuumwellenlänge Λ und Beugungswinkel Θ bleibt erhalten, weil sie bereits allein aus der Oberflächenstruktur des Kristalls folgt, die Größe der selektiv reflektierbaren Wellenlängen dagegen, die eine Funktion des räumlichen Zusammenwirkens der Atome im Kristall*inneren* ist, wird natürlich durch einen dem Kristallinneren zugeschriebenen Brechungsindex beeinflußt.[1]) Denn es muß nunmehr natürlich die Wellenlänge λ im Kristall die aus der Gitterbeugungstheorie folgende Größe haben und nicht mehr die Vakuumwellenlänge Λ. Da nun die Vakuumwellenlängen Λ aus der gemessenen Elektronengeschwindigkeit folgen, und die Kristallwellenlängen λ sich aus dem bekannten Gitter des Nickels berechnen lassen, ist μ bestimmt, sobald entschieden ist, welches λ einem bestimmten Λ entspricht. Hier ergeben sich wieder zwei Möglichkeiten: Entweder man kann jeder Wellenlänge, welche nach den Beobachtungen selektiv reflektiert wird, die nächst *größere* in der Skala der Wellenlängen λ zuordnen, die nach der Gittertheorie selektiv reflektiert werden können. Diese Zuordnung, die in Fig. 1 punktiert angedeutet ist, wurde von Davisson und Germer[2]) zunächst vorgeschlagen und ergab Brechungsindizes $\mu < 1$. Hiergegen sprechen jedoch sehr schwerwiegende Bedenken, die zum großen Teil mit der gleich zu besprechenden wellenmechanischen Theorie des Brechungsindex zusammenhängen[3]), daneben aber auch noch der Umstand, daß bei $\mu < 1$ keine Elektronen streifend aus dem Kristall ins Vakuum treten dürften, während solche „grazing beams" von Davisson und Germer beobachtet wurden.[4]) Infolgedessen lassen die Versuche von Davisson und Germer nur die Möglichkeit zu, die beobachteten Wellenlängen Λ jeweils mit der nächst *kleineren* zu erwartenden Wellenlänge λ in Beziehung zu setzen.

---

1) Vgl. H. Bethe I, a. a. O.

2) Die „neue Zuordnung" wurde von Davisson und Germer II, Phys. Rev. **30**. S. 705 als möglich, aber unwahrscheinlich hingestellt. Einer brieflichen Mitteilung von Anfang Juni 1928 nach haben sich D. und G. jetzt gleichfalls der neuen Zuordnung angeschlossen.

3) H. Bethe, Naturwissenschaften **16**. S. 333. 1927. Zitiert als „Bethe II".

4) Vgl. H. Bethe II, Naturwissenschaften **16**.

Diese in Fig. 1 durch ausgezogene Linien angedeutete „neue" Zuordnung ergibt Brechungsindizes $\mu > 1$.

Theoretisch folgt das Vorhandensein und die Größe des Brechungsindex ohne weiteres aus der Schrödingerschen Differentialgleichung, welcher das Elektron ja genügen muß. Wir schreiben diese für unsere Zwecke in der Form[1])

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m e}{h^2}(E + V)\psi = 0. \tag{3}$$

Hier bedeutet E das beschleunigende Potential, V das elektrostatische *Potential*, mithin $E e$ die Gesamtenergie und $-V e$ die potentielle Energie des Elektrons. Setzen wir im Vakuum $V = 0$, und im Kristall für die erste Näherung V konstant gleich V_0, so erhalten wir als Lösung der Differentialgleichung ebene Wellen mit den Wellenlängen

$$\begin{cases} \Lambda = \sqrt{\dfrac{h}{2 m e E}} & \text{im Vakuum und} \\ \lambda = \sqrt{\dfrac{h}{2 m e (E + V_0)}} & \text{im Kristall.} \end{cases} \tag{4}$$

Mit anderen Worten ergibt sich ein Brechungsindex

$$\mu = \frac{\Lambda}{\lambda} = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}}. \tag{5}$$

Von V_0 läßt sich von vornherein sagen, daß es *positiv* sein muß. Denn $-e V_0$ stellt die potentielle Energie eines Elektrons im Kristall, bezogen auf Vakuum gleich Null, dar, also auch die potentielle Energie der ohnehin im Kristall befindlichen Leitungselektronen. Wäre nun $-e V_0$ positiv, so müßten die Leitungselektronen den Kristall spontan verlassen, während hierzu nach Aussage des Richardsoneffekts eine positive Arbeit aufgewendet werden muß. V_0 ist also notwendig positiv, demnach ist $\mu > 1$, wie es unserer „neuen" Zuordnung entspricht: Die Elektronen werden beim Eintritt in den Kristall beschleunigt, die Gruppengeschwindigkeit der de Brogliewelle *wächst* von $\sqrt{\frac{2e}{m}E}$ auf $\sqrt{\frac{2e}{m}(E + V_0)}$, die Phasengeschwindigkeit, und damit — wegen der gleichbleibenden Gesamtenergie — auch die Wellenlänge nimmt im gleichen Verhältnis ab.

1) In den beiden Mitteilungen in den Naturwissenschaften benutzte ich die Schrödingerschen Bezeichnungen, die sich von den hier benutzten durch das Vorzeichen von V und den Faktor e bei E und V unterscheiden.

Tabelle 1

Beobachtete Elektronenreflexionen (nach Davisson und Germer) zugehörige Brechungsindizes μ und Kristallpotentiale V_0

Beobachtungsergebnisse					Theoretische Folgerungen				
Energie d. Elektr. im Vakuum E (in Volt)	Azimut	Ordnung	Bewegungswinkel Θ	Wellenlänge im Vakuum Λ (in Å)	Millersche Indizes d. Reflexion $(h_1\, h_2\, h_3)$	Wellenlänge im Kristall λ (in Å)	Brechungsindex $\mu = \frac{\Lambda}{\lambda}$	Mittleres elektrostatisches Potential V_0 (in Volt)	
								„Alte" Zuordnung	„Neue" Zuordnung
54	[111]	1	50°	1,670	(331)	1,494	1,118	− 18	+ 13
65	[100]	1	44°	1,520	(422)	1,353	1,123	− 21	+ 16,5
106	[111]	1	28°	1,190	(442)	1,128	1,048	− 39	+ 11,5
126	[100]	1	28°	1,093	(533)	1,040	1,047	− 44,5	+ 11
143	[110]	1	56°	1,024	(531)	1,044	(0,979)	− 43	− 7
160	[100]	2	60°	0,968	(622)	0,923	1,045	− 26	+ 14
[170]	[110]	[1]	[46°]	[0,940]	[642]	[0,871]	[1,075]	[− 34]	[+ 26]*
174	[111]	1	22°	0,928	(553)	0,893	1,038	− 56,5	+ 13
(179)	(110)	(1)	(44,5°)	(0,915)	(642)	(0,871)	(1,050)	(− 43)	(+ 17)*
181	[111]	2	55°	0,910	(551)	0,877	1,036	− 37	+ 13
[188]	[110]	[1]	[43°]	[0,894]	[642]	[0,871]	[1,024]	[− 52]	[+ 8]*
190	[100]	1	20°	0,889	(644)	0,836	1,060	− 53	+ 23
230	[100]	2	46°	0,807	(733)	0,788	1,023	− 56	+ 10
248	[111]	2	44°	0,778	(662)	0,748	1,036	− 54	+ 19
248	[110]	1	34°	0,778	(753)	0,734	1,057	− 52	+ 28
258	[111]	1	$< 20°$	0,763	(664)	0,739	1,032	− 71	+ 15
292	[100]	1	$< 20°$	0,717	(755)	0,696	1,028	− 79	+ 15
310	[100]	3	70°	0,696	(822)	0,676	1,028	− 21	+ 16
312	[100]	2	37°	0,693	(844)	0,676	1,023	− 72	+ 14
343	[111]	2	34°	0,662	(773)	0,645	1,022	− 76	+ 15
					(660)	0,676	0,971	− 58	[− 21]
347	[111]	3	62°	0,658	(771)	0,615	1,068	− 21	[+ 48]
					Mittel	0,646	1,019	− 40	+ 14
370	[100]	3	57°	0,637	(933)	0,615	1,035	− 44	+ 25
								Mittel	+14,8

*) Beobachtet sind zwei Strahlen bei 170 und 188 Volt. Zur Berechnung des Mittels von V_0 wurde 179 Volt zugrunde gelegt.

Tab. 1 enthält[1]) die von Davisson und Germer[2]) beobachteten selektiv reflektierbaren Wellenlängen sowie die Richtung[3]), in die sie reflektiert werden, sodann die Millerschen Indizes h_1, h_2, h_3 der reflektierenden Netzebene (nach der

1) Die Tabelle ist auszugsweise bereits in Bethe II enthalten.
2) Vgl. Davisson und Germer I und II, a. a. O.
3) Vgl. S. 55, Fußnote 4.

neuen Zuordnung), bezogen auf kubische Achsen, und die zugehörigen Kristallwellenlängen λ, welche nach der Gitterbeugungsformel

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{3}} \frac{h_1 + h_2 + h_3}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} \tag{6}$$

berechnet sind, in der a die Seite des Elementarwürfels (bei Ni 3,52 ÅE.) bedeutet. Die drittletzte Spalte enthält die nach (2) berechneten Brechungsindizes μ, die letzte die hieraus nach (5) folgenden Kristallpotentiale V_0. Als Mittelwert für V_0 ergeben sich 14,8 Volt.[1]) In der vorletzten Spalte ist zum Vergleich auch noch V_0 nach der „alten Zuordnung aufgeführt".

Allerdings ergibt sich durch die „neue Zuordnung" zunächst eine kleine Schwierigkeit[2]): Den längsten nach der Gittertheorie zu erwartenden selektiv reflektierbaren Wellenlängen λ würden unter den beobachteten Elektronenwellenlängen Λ keine Partner entsprechen (vgl. Fig. 1). Die betreffenden Elektronenwellen besitzen nun aber bereits *im* Kristall eine Wellenlänge λ, die der Gitterkonstante d des „Oberflächengitters" nahekommt. Wegen der allgemein gültigen Beziehung

$$n\lambda = d \sin \vartheta \tag{1a}$$

wird deshalb der Winkel ϑ zwischen dem reflektierten Strahl und der Normalen auf der Kristalloberfläche bereits *im* Kristall sehr groß, d. h. der Strahl verläuft nahe parallel der Oberfläche. Wegen des Brechungsindex $\mu > 1$ kann der Strahl dann nicht mehr aus dem Kristall ins Vakuum austreten, sondern es tritt Totalreflexion an der Kristalloberfläche ein.[3]) Dies äußert sich auch darin, daß die zu den längsten zu erwartenden Wellenlängen λ im Kristall nach der Gleichung

$$\Lambda = \lambda \mu$$

gehörigen Vakuumwellenlängen Λ größer werden als die Gitterkonstante d, so daß sich die Flächengitterbeziehung (1) mit keinem Winkel Θ mehr befriedigen läßt. Tab. 2 verzeichnet für

1) Über die Beziehung dieser Größe zum Richardsoneffekt vgl. H. Bethe II, a. a. O., Rosenfeld und Witmer, Ztschr. f. Phys. **49**. S. 736. 1928; diese Arbeit § 10, S. 113ff.

2) Diese Schwierigkeit bewog Davisson und Germer, die neue Zuordnung aufzugeben. (Davisson und Germer II, a. a. O. S. 732). Vgl. Bethe II, a. a. O. S. 334.

3) Vgl. die Arbeit Bethe II, und besonders S. 80 dieser Arbeit.

Tabelle 2

Nicht beobachtete Elektronenreflexionen

Ordnung n	Azimut	Reflexionsindizes $(h_1\ h_2\ h_3)$	Wellenlänge λ im Kristall	$E + V_0$ Elektronenenergie im Kristall	$\sin\vartheta$ (Beugungswinkel im Kristall)	μ berechnet mit $V_0 = 14{,}8$ Volt)	$\sin\Theta$	$\Theta^*)$
1	[111]	220	2,03	36	0,945	1,31	1,24	—
1	[100]	311	1,85	44	0,86	1,23	1,04	ca. 90°
1	[110]	420	1,22	100	$0{,}98_5$	1,08	1,06	—
1	[331]	620	0,81	226	$0{,}99_5$	$1{,}03_5$	1,03	—
1	[210]	640	0,78	244	0,96	1,03	0,99	ca. 80°
2	[111]	440	1,02	144	0,95	$1{,}05_5$	1,00	ca. 90°
2	[100]	511	1,06	134	$0{,}98_5$	1,06	1,05	—
3	[111]	$55\bar{1}$	0,72	289	1,00	$1{,}02_5$	$1{,}02_5$	—
3	[100]	711	0,72	289	1,00	$1{,}02_5$	$1{,}02_5$	—

*) Ein Strich bedeutet, daß der Strahl wegen Totalreflexion nicht beobachtbar ist. Andernfalls ist der zu erwartende Ausfallswinkel Θ angegeben.

jedes Azimut die längsten nach der Gittertheorie zu erwartenden selektiv reflektierbaren Wellen: Im (111)- und (110)-Azimut müssen die längsten Wellen erster Ordnung Totalreflexion erleiden, können also gar nicht beobachtet werden, während der entsprechende Elektronenstrahl im (100)-Azimut streifend ins Vakuum austreten muß. Gerade hier haben aber Davisson und Germer einen besonders starken „grazing beam" beobachtet.[1]) Nicht ganz so gut ist die Übereinstimmung mit der Theorie in den höheren Ordnungen. So sollte der an der Ebene

1) „Grazing beams" (streifend austretende Elektronenstrahlen) sind von Davisson und Germer in jedem der drei Hauptazimute beobachtet. Ihr Auftreten wird nach Davisson und Germer im allgemeinen dadurch erklärt, daß der Weg der Elektronen von einer Atomschicht zur nächsten bei streifendem Strahlengang sehr groß ist, und daß daher ein großer Teil der von den tieferen Schichten des Kristalls gestreuten Elektronen absorbiert wird, ehe er an die Oberfläche gelangt. Den Hauptteil der Intensität des beobachteten Strahls liefern infolgedessen die an der Oberflächenschicht gebeugten Elektronen, und es ist also für das Zustandekommen eines streifend austretenden Strahls *nicht* unbedingt erforderlich, daß die von sämtlichen Schichten des Kristalls gestreuten Wellen miteinander in Phase, mit a. W., daß die Laueschen Gleichungen der Raumgitterbeugung erfüllt sind. Doch wird in diesem Falle die *Intensität* des beobachteten, streifend ausfallenden Strahls besonders groß sein, und dies ist im (100)-Azimut gerade der Fall.

(440) reflektierte langwelligste Strahl zweiter Ordnung im (111)-Azimut streifend ausfallen, ist jedoch nicht beobachtet. Das liegt wohl daran, daß in der zweiten Ordnung die Intensität nach abnehmenden Θ sehr viel rascher abfällt als in der ersten, und bereits bei $\Theta = 70^0$, wo eigentlich erst von zuverlässigen Beobachtungen die Rede sein kann, die Streuwellen der obersten Atomschicht genau die entgegengesetzte Phase haben wie die der zweiten. Auch das Fehlen der bei 232 und 248 Volt im (210)- und (331)-Azimut zu erwartenden Strahlen ist wegen der voraussichtlich geringen Intensität verständlich. Eine andere Frage ist die Irregularität der Reflexionen dritter Ordnung im (111)-Azimut, welche mit denen im (100)-Azimut übereinstimmen sollten. Die Erklärung hierfür folgt erst aus der dynamischen Theorie (§ 9). Im ganzen kann man wohl sagen, daß die Erscheinung der wegen *Totalreflexion* fehlenden Laue-punkte und die *Intensität* der *„grazing beams"* eine weitere Stütze der „neuen Zuordnung" bilden, auf keinen Fall aber für die alte sprechen.

§ 2. Das Feld der de Brogliewellen innerhalb des Kristalls

Die im vorigen Paragraphen entwickelte elementare Theorie steht auf dem Standpunkt der Laueschen rein *wellenkinematischen* Theorie der Röntgenreflexionen, nur modifiziert durch einen richtungsunabhängigen Brechungsindex. Wie die Laue-sche Theorie, so kann auch die hier entwickelte nur eine erste *Näherung* darstellen. Dies zeigt sich schon darin, daß wir das Potential der Elektronen im Kristall kurzerhand *konstant* angenommen haben, während wir es konsequenterweise in einer räumlichen *Fourierreihe* darstellen müssen.[1]) Berücksichtigt man diesen Umstand, so wird man auf eine *dynamische* Theorie geführt, die der Ewaldschen dynamischen Theorie der Röntgen-reflexionen[2]) entspricht, und sich in der Methode weitgehend an diese anschließt.

Der Gang der Lösung ist etwa folgender: Man stellt die Wellenfunktion als Superposition von ebenen Wellen dar, mathematisch gesprochen: Man entwickelt ψ in eine ähnliche

1) Im *Zentrum* der Atome wird V sogar mit $1/r$ unendlich, und infolgedessen die Wellenlänge mit $r^{1/2}$ unendlich klein. Der Ansatz, den wir hier benutzen, enthält diese Tatsache implizit.

2) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**. S. 514. 1917 (zitiert als Ewald III).

Fourierreihe wie das Potential, wobei aber noch die Wellenzahl des einfallenden Strahls im Kristall, k_0, unbestimmt bleibt.[1]) Dann müssen zwischen den Amplituden der einzelnen ebenen Wellen (den Koeffizienten der Fourierentwicklung von ψ) ebenso viele Gleichungen erfüllt sein, wie es ebene Wellen gibt. In diese Gleichungen gehen außer den Fourierkoeffizienten des Potentials, die wir als bekannt vorauszusetzen haben, noch die bekannte Vakuumwellenzahl K und die unbekannte Wellenzahl im Kristall (k_0) der einfallenden Welle ein. Außerdem muß noch zweifach unendlich vielen Grenzbedingungen genügt werden. Die Lösung des angedeuteten Gleichungssystems erfolgt in der Weise, daß die beiden Amplituden der einfallenden und der reflektierten Welle als *groß* gegen die Amplituden der übrigen ebenen Wellen des ψ-Feldes angenommen und alle übrigen Amplituden durch diese beiden ausgedrückt werden. Dann erhält man zwei homogene Gleichungen zwischen den beiden als „groß" angenommenen Amplituden. Das Verschwinden ihrer Determinante liefert in bekannter Weise die *Dispersionsgleichung*, aus der sich zwei verschiedene Werte für die noch unbekannte Wellenzahl k_0 ergeben. Durch eine Kombination zweier Lösungen mit den beiden möglichen Wellenzahlen k_0 kann, wie bei der Ewaldschen Theorie, den Grenzbedingungen genügt werden. Aus der so gewonnenen Lösung bestimmt sich dann die genauere Größe der selektiv reflektierbaren Wellenlängen, Intensität des reflektierten Strahls, sowie Auflösungs- und Reflexionsvermögen des Kristalls.

Als Anfangspunkt unseres Koordinatensystems wählen wir den Kern irgendeines Atoms der Kristalloberfläche. Als Koordinatenachsen $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ wählen wir etwa die üblichen kristallographischen Achsen, was übrigens nicht unbedingt notwendig ist. Wenn es sich um einen Kristall aus einem System mit orthogonalen Achsen handelt, so können wir natürlich ein cartesisches Koordinatensystem X, Y, Z annehmen. Wir werden dies auch späterhin bisweilen tun, doch wählen wir, wo das möglich ist, die vektorielle Schreibweise, die sich bei beliebig schiefwinkligem Achsensystem anwenden läßt.

---

1) Die Wellenzahl (pro Längeneinheit) ist definiert als 2π durch Wellenlänge.

Mit den gewählten Achsen lautet die Fourierentwicklung des Potentials einfach

$$\frac{8\pi^2 m e}{h^2} V(\mathfrak{r}) = U(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{g}} v_{\mathfrak{g}} e^{2\pi i (\mathfrak{g}\mathfrak{r})} . \tag{7}$$

Dabei ist in bekannter Weise $\mathfrak{r}$ der Ortsvektor und $\mathfrak{g}$ ein Fahrstrahl im Ewaldschen reziproken Gitter[1])

$$\mathfrak{g} = g_1 \mathfrak{b}_1 + g_2 \mathfrak{b}_2 + g_3 \mathfrak{b}_3 , \tag{8}$$

wobei g_1, g_2, g_3 ganze Zahlen sind. Die reziproken Achsen sind bekanntlich definiert durch

$$\mathfrak{b}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])} \tag{9}$$

und zyklische Vertauschungen und erfüllen die Relationen

$$(\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_k) = \delta_{ik} = \begin{cases} 0, & i \neq k \\ 1, & i = k \end{cases} \tag{9a}$$

$\mathfrak{b}_3$ steht nach unseren Annahmen senkrecht auf der Kristalloberfläche.

Der Index g in der Fourierentwicklung (7) bei v_g vertritt natürlich jeweils ein Index*tripel* g_1, g_2, g_3, und (7) ist eigentlich als dreifache Summe über g_1, g_2, g_3 zu schreiben. Daß die Entwicklung (7) wirklich die zu verlangende Periodizität besitzt, d. h. bei einer Verrückung des Aufpunktes $\mathfrak{r}$ um ein Vielfaches der Identitätsabstände a_1, a_2, a_3, etwa um

$$\mathfrak{r}' = r_1 \mathfrak{a}_1 + r_2 \mathfrak{a}_2 + r_3 \mathfrak{a}_3$$

zum selben Wert zurückkehrt, folgt sofort aus (8) und (9a).

Wenn der Koordinatenursprung ein Symmetriezentrum des Kristalls ist, gilt

$$V(\mathfrak{r}) = V(-\mathfrak{r})$$

und infolgedessen

$$v_g = v_{-g} . \tag{7a}$$

Dadurch reduziert sich die Entwicklung (7) auf eine Summe von Cosinussen

$$U(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{g}} 2 v_{\mathfrak{g}} \cos 2\pi (\mathfrak{g}\mathfrak{r}) \tag{7b}$$

---

1) Ewald III, a. a. O., S. 536, und besonders Ewald, Ztschr. f. Kristallographie **56**. S. 129. 1921 (zitiert als „Ewald IV").

mit reellen Koeffizienten v_g. Für Kristalle mit orthogonalen Achsen (rhombisches, tetragonales, kubisches, und, bei entsprechender Wahl der Achsen, auch hexagonales System) und den Identitätsabständen a_1, a_2 und a_3 werden die reziproken Achsen

$$\mathfrak{b}_i = \frac{\mathfrak{a}_i}{a_i^2}, \quad b_i = \frac{1}{a_i} \tag{9b}$$

und das Potential wird einfach:

$$U(x,y,z) = \sum_g v_g \, e^{2\pi i \left(\frac{g_1 x}{a_1} + \frac{g_2 y}{a_2} + \frac{g_3 z}{a_3}\right)} \tag{7c}$$

Nunmehr wollen wir das Feld der de Broglieschen Wellen im Kristall betrachten. Dazu nehmen wir zunächst einmal den Kristall als unendlich ausgedehnt an, d. h. wir betrachten den Ansatz (7) für das Potential als gültig im ganzen Raum. Späterhin werden wir dann die Bedingungen aufstellen, welche durch das Vorhandensein einer Oberfläche des Kristalls hinzukommen.

Das nächstliegende wäre, die Schrödingersche Differentialgleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m e}{h^2}(E + V)\psi = 0 \tag{3}$$

durch den Ansatz einer ebenen Welle

$$\psi_0 = c_0 \, e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})} \tag{10}$$

zu lösen zu versuchen. Dabei nennen wir mit Ewald[1]) $\mathfrak{k}_0$ den Ausbreitungsvektor der ebenen Welle (10). Er gibt die Fortschreitungsrichtung der ebenen Welle an; sein Absolutbetrag k_0 wird als Wellenzahl bezeichnet und steht zur Wellenlänge λ_0 der ebenen Welle in der einfachen Beziehung

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \tag{10a}$$

Gehen wir mit dem Ansatz (10) in die Schrödingersche Gleichung (3) ein und berücksichtigen die Fourierentwicklung (7) des Potentials, so müßte gelten

$$\left(\frac{8\pi^2 m e}{h^2} E - k_0^2\right) c_0 \, e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})} + \sum_g c_0 \, v_g \, e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r}) + 2\pi i (\mathfrak{g} \mathfrak{r})} = 0 .$$

Diese Gleichung läßt sich aber ersichtlich nicht gleichzeitig für alle Aufpunkte $\mathfrak{r}$ befriedigen. Es zeigt sich vielmehr,

1) Ewald III, a. a. O., S. 525.

daß jede ebene Welle $c_0\, e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})}$ in dem periodischen Potentialfeld $V(\mathfrak{r})$ des Kristalls überhaupt nur denkbar ist im Verein mit anderen ebenen Wellen

$$c_h\, e^{i(\mathfrak{k}_0 + 2\pi \mathfrak{h}, \mathfrak{r})}$$

Das rührt einfach daher, daß V mit ψ multipliziert auftritt.

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, setzen wir

$$\psi = \sum \psi_g\, e^{i(\mathfrak{k}_0 + 2\pi \mathfrak{g}, \mathfrak{r})} \tag{11}$$

Dadurch fassen wir ψ auf als Superposition einer dreifach unendlichen Schar ebener Wellen mit den Ausbreitungsvektoren

$$\mathfrak{k}_g = \mathfrak{k}_0 + 2\pi\, \mathfrak{g} \tag{11a}$$

und den Amplituden ψ_g, wobei der Index g natürlich wieder für das Indextripel g_1, g_2, g_3 steht. Die Wellen $\mathfrak{k}_g$ sind identisch mit all den Wellen, die nach der elementaren Interferenztheorie aus einer „Primärwelle" $\psi_0\, e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})}$ entstehen können. Der Ausbreitungsvektor des „Primärstrahls" innerhalb des Kristalls, $\mathfrak{k}_0$, bleibt dabei bis zur Durchführung der Dispersionstheorie in § 5 noch unbestimmt; wenn aber $\mathfrak{k}_0$ einmal gegeben ist, so braucht man nach Ewald nur einfach den Ausbreitungspunkt, d. h. den Punkt $-\frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi}$ im reziproken Gitter aufzusuchen, und von dort die Fahrstrahlen nach sämtlichen Gitterpunkten $\mathfrak{g}$ des reziproken Gitters zu ziehen und hat damit mit einem Schlage *sämtliche* Ausbreitungsvektoren $\frac{\mathfrak{k}_g}{2\pi} = \frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi} + \mathfrak{g}$ aller ψ-Wellen im Kristall. Dabei gibt jeweils die Richtung des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}_g$ die Fortschreitungsrichtung, der absolute Betrag k_g die Wellenzahl (gleich 2π durch Wellenlänge) jeder ebenen Welle an.

Nunmehr können wir mit den Ansätzen (7) und (10) in die Schrödingersche Differentialgleichung (3) eingehen, in der wir noch zur Abkürzung setzen:

$$K = \sqrt{\frac{8\pi^2 m e}{h^2} E} = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2 m e E} \tag{12}$$

(K bedeutet die Wellenzahl für $V = 0$).

Dann geht (3) über in

$$\Delta \psi + (K^2 + U)\, \psi = 0\,. \tag{3a}$$

Gehen wir hier mit (7) und (10) ein, so wird

$$\sum_h \psi_h (K^2 - k_h^2)\, e^{i(\mathfrak{k}_h \mathfrak{r})} + \sum_p \psi_p\, e^{i(\mathfrak{k}_0 + 2\pi \mathfrak{p}, \mathfrak{r})} \cdot \sum_g v_g\, e^{2\pi i (\mathfrak{g} \mathfrak{r})} = 0\,.$$

Da diese Gleichung für jeden Aufpunkt $\mathfrak{r}$ gilt, so muß der Koeffizient jeder e-Potenz für sich verschwinden. Das liefert bei entsprechender Abänderung der Summationsindizes:

$$\psi_h(K^2 - k_h^2) + \sum_g v_g \psi_{h-g} = 0$$

oder, wenn wir aus der Summe das Glied $v_0 \psi_h$ herausziehen:

$$\psi_h(K^2 + v_0 - k_h^2) + \sum_g{}' v_g \psi_{h-g} = 0, \tag{13}$$

wobei der Strich bezeichnet, daß v_{000} auszunehmen ist.

(13) gilt für jedes Indextripel h_1, h_2, h_3 und stellt also ein dreifach unendliches Schema von innerhalb des Kristalls gültigen Gleichungen dar, wobei in jeder Gleichung die Amplitude *einer* ψ-Schwingung ψ_h mit einem Resonanzfaktor multipliziert auftritt, alle übrigen ψ-Amplituden multipliziert mit je einem Fourierkoeffizient des Potentials. Das Gleichungssystem stellt die *exakte* Lösung der Schrödingerschen Gleichung innerhalb von Kristallen dar, wobei nur von unelastischen Stößen abgesehen ist. Dadurch unterscheidet sich unsere Methode grundsätzlich von der Bornschen[1]), die die Vorgänge beim Stoß eines Elektrons auf ein Atom durch sukzessive Näherung zu erfassen sucht. Daß die Bornsche Methode an die Behandlung der Kristallbeugung nicht angepaßt ist, zeigt sich darin, daß Zwicky[2]) aus der ersten Näherung nach der Bornschen Methode nur das Auftreten von Kristallbeugung überhaupt, dagegen *nicht* den Brechungsindex für die de Broglie-welle erklären konnte. Andererseits ist die hier entwickelte Methode auf die Beugung am *Einzelatom nicht* anwendbar[3]), sondern sie ist wesentlich bedingt durch die regelmäßige Anordnung der Atome im Kristall, derzufolge die Beugung am Einzelatom, dessen Struktur bisher nicht genügend bekannt ist, *zurücktritt* hinter der Beugung an der *Anordnung* der Atome.

Unser Gleichungssystem (13) ist die notwendige Bedingung für das Bestehen des „dynamischen Gleichgewichts" im Kristall, d. h. dafür, daß das Wellenfeld ψ durch die Beugung an den Kristallatomen immer wieder regeneriert wird. Frei bleibt

1) M. Born, Ztschr. f. Phys. **38**. S. 803. 1926.

2) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**. S. 518. 1927.

3) Am nächsten kommt unserer Methode die von Faxén und Holtsmark für die Beugung am Einzelatom entwickelte, die gleichfalls auf das wirkliche ψ-Feld des gebeugten Elektrons im beugenden Atom Bezug nimmt. Ztschr. f. Phys. **45**. S. 307. 1927.

dabei die Wahl des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}_0$ und der Amplitude ψ_0 der Primärwelle; jedoch nur so lange, als der Kristall wirklich unendlich ausgedehnt ist und nirgends mit einem anderen Medium in Berührung kommt. Durch die Erscheinungen an der Oberfläche des Kristalls, die wir im folgenden Paragraphen behandeln, wird über die Konstanten des „Primärstrahls" verfügt.

§ 3. Aufstellung der Grenzbedingungen

Wir nehmen jetzt den Kristall nicht mehr als unendlich ausgedehnt an, sondern als begrenzt durch die Fläche

$$z = 0 \tag{14}$$

und verstehen unter z eine Koordinate in Richtung der Kristallnormalen. Der Kristall befindet sich im Halbraum $z > 0$, der Halbraum $z < 0$ sei Vakuum. Dann ist

$$\begin{cases} V = 0 & \text{für } z < 0 \\ \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V = U = \sum_g v_g e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} & \text{für } z > 0 \end{cases} \tag{15}$$

Für jedes der beiden Gebiete können wir die Lösung der Schrödingerschen Gleichung

$$\Delta \psi + (K^2 + U)\psi = 0 \tag{3a}$$

angeben. Im Kristall ist die Lösung von (3a), wie wir gesehen haben, eine Superposition von dreifach unendlich vielen ebenen Wellen

$$\psi = \sum_g \psi_g e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r})} \qquad (z > 0) \tag{11}$$

deren Amplituden ψ_g durch (13) miteinander verkoppelt sind. Im Vakuum erhalten wir als Lösung ebene Wellen $c\, e^{i(\mathfrak{K}\mathfrak{r})}$ mit der Wellenzahl $|\mathfrak{K}| = K$, die sich beliebig superponieren lassen:

$$\begin{cases} \Psi = \sum_g \Psi_m e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r})} \\ |\mathfrak{K}_m| = K, \quad \Psi_m \text{ beliebig} \end{cases} \qquad (z < 0) \tag{16}$$

Es fragt sich, in welcher Beziehung die Wellenfelder im Kristall und im Vakuum zueinander stehen.

Nach Faxén und Holtsmark[1]) hat zu beiden Seiten eines Potentialsprungs sowohl die Wellenfunktion ψ als auch ihre normale Ableitung $\frac{\partial \psi}{\partial n}$ den gleichen Wert:

$$\psi = \Psi, \quad \frac{\partial \psi}{\partial n} = \frac{\partial \Psi}{\partial n} . \tag{17}$$

Wenn also $\mathfrak{r}'$ einen Vektor in der Kristalloberfläche bedeutet, so muß gelten:

$$\begin{cases} \sum_m \Psi_m e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r}')} = \sum_g \psi_g e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r}')} \\ \sum_m \Psi_m (\mathfrak{K}_m \mathfrak{n}) e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r}')} = \sum_g \psi_g (\mathfrak{k}_g \mathfrak{n}) e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r}')} \end{cases} \tag{18}$$

$\mathfrak{n}$ ist ein Einheitsvektor in Richtung der Kristallnormalen.

Die Gleichungen (19) gelten für jeden Punkt $\mathfrak{r}'$ der Kristalloberfläche. Also müssen die Faktoren der einzelnen periodischen Funktionen von $\mathfrak{r}'$ für sich verschwinden. Nun haben zwei e-Potenzen, etwa $e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r}')}$ und $e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r}')}$ ersichtlich dann in der Oberfläche des Kristalls die gleiche Periodizität, wenn die Projektionen der Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_m$ und $\mathfrak{k}_g$ auf die Kristalloberfläche übereinstimmen. Wir werden deshalb die Ausbreitungsvektoren in eine zur Oberfläche normale und eine tangentiale Komponente zerlegen:

$$\begin{cases} \mathfrak{K}_m = A_m \mathfrak{T}_m + \Gamma_m \mathfrak{n} \\ \mathfrak{k}_g = \alpha_g \mathfrak{t}_g + \gamma_g \mathfrak{n} \end{cases} \tag{19}$$

$\mathfrak{T}_m$ und $\mathfrak{t}_g$ sollen dabei Einheitsvektoren in Richtung der Projektionen der Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_m$ und $\mathfrak{k}_g$ auf die Kristalloberfläche sein. Es müssen dann die Oberflächenbedingungen (18) für alle die Wellen einzeln erfüllt sein, deren Ausbreitungsvektoren die gleiche Projektion auf die Oberfläche besitzen. Unter den Vakuumwellen gibt es nun, da $|\mathfrak{K}_m| = K$ festgelegt ist, überhaupt nur zwei mit vorgegebener Tangentialkomponente $A_m \mathfrak{T}_m$. Ihre Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_m$ und $\mathfrak{K}_m'$ unterscheiden sich durch das Vorzeichen ihrer Normalkomponente

$$\Gamma_m = -\Gamma_m' . \tag{20}$$

1) Faxén und Holtsmark, Ztschr. f. Phys. 45. S. 307. 1927. Die gleichen Grenzbedingungen lassen sich nach der Methode von Ewald (Ann. d. Phys. 49. S. 1—38 und S. 117—143. 1916) gewinnen. Wir zitieren diese Arbeiten als „Ewald I und II".

Für endliche Amplituden kann aber nie gleichzeitig

$$(\Psi_m + \Psi_m')\, e^{i A_m (\mathfrak{T}_m \mathfrak{r}')} = 0$$
$$(\Psi_m \Gamma_m - \Psi_m' \Gamma_m)\, e^{i A_m (\mathfrak{T}_m \mathfrak{r}')} = 0$$

erfüllt sein. Demnach müssen gleichzeitig mit der einfallenden ($\mathfrak{K}_m$) und reflektierten ($\mathfrak{K}_m'$) Vakuumwelle auch *stets* gebrochene Wellen $\mathfrak{k}_g$ im Kristall auftreten, die hinsichtlich der Projektion ihrer Ausbreitungsvektoren auf die Kristalloberfläche mit den Vakuumwellen übereinstimmen, d. h. für die

$$A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g \tag{21}$$

gilt. Die Anzahl dieser Kristallwellen ist dabei nicht, wie die der Vakuumwellen, auf zwei beschränkt[1]), weil die Wellenzahl $\mathfrak{k}_g$ der Kristallwellen beliebig ist. Wir bekommen demnach

$$\begin{cases} \Psi_m + \Psi_m' = \sum\limits_{A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g} \psi_g \\ \Psi_m - \Psi_m' = \sum\limits_{A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g} \dfrac{\gamma_g}{\Gamma_m} \psi_g . \end{cases} \tag{22}$$

Rechts ist über alle Kristallwellen zu summieren, für die (21) erfüllt ist. Für die Vakuumwellen bekommen wir

$$\begin{cases} \Psi_m = \sum\limits_{A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g} \dfrac{\Gamma_m + \gamma_g}{2\,\Gamma_m} \psi_g \\ \Psi_m' = \sum\limits_{A_m \mathfrak{T}_m = \alpha_g \mathfrak{t}_g} \dfrac{\Gamma_m - \gamma_g}{2\,\Gamma_m} \psi_g \end{cases} \tag{23}$$

Das sind zusammen mit (21) die gesuchten Grenzbedingungen, d. h. die Beziehungen zwischen Richtungen und Amplituden der Vakuum- und Kristallwellen.

Aus der Übereinstimmung der Vakuum- und Kristallwellen hinsichtlich der Tangentialkomponenten der Ausbreitungsvektoren folgt für jedes einzelne Paar von Kristallwellen und Vakuumwellen das Brechungsgesetz. Bezeichnen wir nämlich den Winkel zwischen Kristallnormale und der Richtung einer Kristallwelle mit ϑ_h und den entsprechenden Winkel für die Vakuumwelle mit Θ_h, so gilt nach dem Vorigen ersichtlich

$$A_h = K \sin \Theta_h = k_h \sin \vartheta_h = \alpha_h$$

1) Falls die Oberfläche des Kristalls eine Netzebene ist, so treten unendlich viele Kristallwellen mit vorgegebener Tangentialkomponente auf.

und daraus folgt das Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \Theta_h}{\sin \vartheta_h} = \frac{k_h}{K} = \mu_h \tag{24}$$

natürlich mit von Fall zu Fall variierendem Brechungsindex. Wenn weiterhin

$$\Psi_0 e^{i(\mathfrak{K}_0 \mathfrak{r})} = \Psi_0 e^{i(A_0 \mathfrak{T}_0 + \Gamma_0 \mathfrak{n}, \mathfrak{r})} \tag{25}$$

einen aus dem Vakuum einfallenden Primärstrahl bezeichnet, so muß der Primärstrahl im Kristall sich in der Form

$$\psi_0 e^{i(\mathfrak{k}_0 \mathfrak{r})} = \psi_0 e^{i(A_0 \mathfrak{T}_0 + \gamma_0 \mathfrak{n}, \mathfrak{r})} \tag{25a}$$

darstellen. Durch die Gitterbeugung können nun aus diesem Primärstrahl nur die Kristallwellen

$$\psi_g e^{i(\mathfrak{k}_g \mathfrak{r})} = \psi_g e^{i(A_0 \mathfrak{T}_0 + \gamma_0 \mathfrak{n} + 2\pi \mathfrak{g}, \mathfrak{r})} \tag{26}$$

entstehen und folglich auch nur solche Vakuumwellen

$$\Psi_m e^{i(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r})} = \Psi_m e^{i(A_m \mathfrak{T}_m + \Gamma_m \mathfrak{n}, \mathfrak{r})} \tag{26a}$$

deren Ausbreitungsvektoren durch

$$\begin{cases} A_m \mathfrak{T}_m = A_0 \mathfrak{T}_0 + 2\pi \mathfrak{g}_{\text{tang}} \\ \Gamma_m{}^2 = K^2 - A_m{}^2 \end{cases} \tag{27}$$

gegeben sind. Jeder Vektor $\mathfrak{g}$ des reziproken Gitters bildet aber bekanntlich die Normale zu einer Schar von Netzebenen

$$(\mathfrak{g}\, \mathfrak{r}) = G\, n$$

wobei G der größte gemeinschaftliche Teiler der drei Indizes und n eine ganze Laufzahl ist. Die Oberfläche des Kristalls $(\mathfrak{n}\, \mathfrak{r}) = 0$ schneidet die erste Netzebene der Schar ($n = 1$) in der Schnittlinie

$$(\mathfrak{g}_{\text{tang}}\, \mathfrak{r}) = (\mathfrak{g} - (\mathfrak{g}\, \mathfrak{n})\, \mathfrak{n}, \mathfrak{r}) = G\,. \tag{28}$$

Lage und Abstand der von den Atomen der Oberfläche gebildeten Gitterstriche bestimmen also sämtliche Vektoren $\mathfrak{g}_{\text{tang}}$, und dadurch alle aus dem Primärstrahl (24) entstehenden gebeugten Vakuumwellen (26). Damit ergibt sich wieder der bereits im § 1 aufgestellte Satz: Bei fest gegebener Einfallsrichtung und Vakuumwellenlänge ist die Richtung etwa auftretender, in das Vakuum zurückreflektierter Strahlen allein durch die Struktur der Kristall*oberfläche* gegeben und unabhängig von allen Vorgängen innerhalb des Kristalls, vor allem von einem, wenn auch richtungsabhängigen Brechungsindex; allein die Be-

stimmung der Wellenlänge, bei der überhaupt (bei gegebener Einfallsrichtung) selektive Reflexion auftreten kann, und der Intensität des reflektierten Strahls wird von den Vorgängen im Kristall beeinflußt (vgl. S. 58).

§ 4. Zurückführung der dynamischen Gleichungen auf zwei

Das Gleichungssystem

$$\psi_h\,(K^2 + v_0 - k_h^2) = -\sum \psi_g\, v_{h-g} \tag{13}$$

der dynamischen Gleichungen läßt sich natürlich *nicht exakt* lösen. Doch werden wir annehmen dürfen, daß die Summe auf der rechten Seite zumindest für kein Wertetripel h_1, h_2, h_3, besonders *große* Werte annimmt, im allgemeinen aber auch für keines besonders kleine.[1]) Die Größe der Amplitude ψ_h wird also im wesentlichen durch die Größe des *Resonanzfaktors*

$$K^2 + v_{000} - k_{h_1 h_2 h_3}{}^2$$

bestimmt werden. Dieser Faktor wird im allgemeinen, d. h. bei beliebigem K, nur für *eine einzige* ψ-Schwingung klein sein können. Da aber die einfallende (Primär-)Welle unter allen Umständen eine große Amplitude hat, so muß der Resonanzfaktor

$$K^2 + v_{000} - k_{000}{}^2$$

unter allen Umständen klein sein. Dann existieren aber keine weiteren (reflektierten) Wellen mit kleinem Resonanzfaktor, also großer Amplitude, und es wird nach außen hin nur die kontinuierliche Streuung zu beobachten sein, die von der Temperaturbewegung der Kristallatome herrührt. Für ganz bestimmte Wellenzahlen K der einfallenden Welle werden aber *gleichzeitig zwei* Resonanzfaktoren klein.[2]) Es tritt dann die im § 1 wellenkinematisch behandelte „selektive Reflexion" nach einer bestimmten Richtung auf. Die hier aufgestellte Bedingung des gleichzeitigen Verschwindens zweier Resonanzfaktoren ist identisch mit der in § 1 aufgestellten Bedingung für selektive Reflexion, daß die durch einen Brechungsindex modifizierten Laueschen Gleichungen erfüllt sind.

1) Über Kleinwerden und Verschwinden der Summe vgl. § 8. Auslöschungsgesetze.

2) Eventuell auch mehr, doch schließen wir diesen Fall von der Betrachtung aus wegen der damit verbundenen mathematischen Schwierigkeiten. Über den Fall symmetrischer Reflexion vgl. § 9.

Um zunächst die geometrischen Verhältnisse bei zwei starken Strahlen zu studieren, benutzen wir wieder die Veranschaulichung der Ausbreitungsvektoren im Ewaldschen *reziproken Gitter*. Wie schon in § 2 bemerkt, lassen sich die Ausbreitungsvektoren

$$\mathfrak{k}_h = \mathfrak{k}_0 + 2\pi\mathfrak{h} \tag{11}$$

darstellen als die Fahrstrahlen, die von dem Ausbreitungspunkt A mit den Koordinaten $-\frac{\alpha}{2\pi}$, $-\frac{\beta}{2\pi}$, $-\frac{\gamma}{2\pi}$ nach sämtlichen Gitterpunkten

$$\mathfrak{h} = h_1\mathfrak{b}_1 + h_2\mathfrak{b}_2 + h_3\mathfrak{b}_3$$

des reziproken Gitters gezogen werden können. Dabei ist der Ausbreitungspunkt A im allgemeinen *kein* Gitterpunkt. Die strengen Laueschen Gleichungen mit der Modifikation durch einen Brechungsindex würden nun verlangen, daß die beiden Resonanzfaktoren des Primär- und Sekundärstrahls exakt Null sind:

$$k_0^2 = k_h^2 = K^2 + v_0 = \varkappa^2. \tag{29}$$

Geometrisch bedeutet dies, daß die Gitterpunkte $(0, 0, 0)$ und (h_1, h_2, h_3) des reziproken Gitters beide auf der *Ausbreitungskugel* liegen müssen, d. h. auf der Kugel mit dem Radius $\frac{\varkappa}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{K^2 + v_0}$ um den Ausbreitungspunkt A. Doch werden wir zwei starke Wellen auch dann noch erhalten, wenn die beiden Punkte des reziproken Gitters in der *Nähe* der Ausbreitungskugel liegen, und das Intensitätsverhältnis der beiden Strahlen wird gerade von dem Abstand der beiden Punkte des reziproken Gitters von der Ausbreitungskugel abhängen. Diese Abstände

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \varkappa - k_0 \\ \varepsilon_2 = \varkappa - k_h \end{cases} \tag{30}$$

nennen wir *Resonanzfehler*. Sie stehen miteinander in einer geometrischen Beziehung, weil nach dem vorigen Paragraphen der Ausbreitungsvektor der aus dem Vakuum einfallenden Welle

$$\mathfrak{K} = A\,\mathfrak{T} + \Gamma\,\mathfrak{n} \tag{31}$$

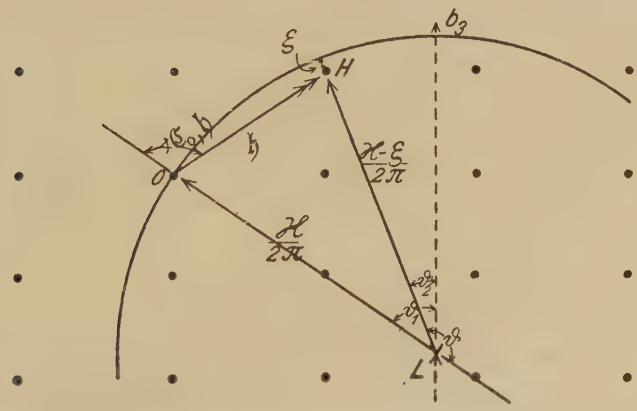
den wir als bekannt vorauszusetzen haben, mit dem Ausbreitungsvektor der Primärwelle im Kristall

$$\mathfrak{k}_0 = \alpha\,\mathfrak{t} + \gamma\,\mathfrak{n} \tag{31a}$$

bezüglich der beiden Komponenten parallel zur Oberfläche übereinstimmt:

$$A\,\mathfrak{T} = \alpha\,\mathfrak{t}$$

Der Ausbreitungspunkt ist also bereits auf eine ganz bestimmte, durch den Punkt $-\frac{\alpha\,\mathfrak{t}}{2\pi}$ gelegte *Normale* zur Kristalloberfläche (am reziproken Gitter) festgelegt. Auf dieser Parallele existiert *ein* Punkt L, den wir mit Ewald als *Lauepunkt* bezeichnen, für welchen der *Ursprung* des reziproken Gitters *genau* auf die



L Lauepunkt; O Nullpunkt des reziproken Gitters; H „Reflexionspunkt" (h_1, h_2, h_3). b_3 Richtung der Kristallnormale (geom. Ort für Laue- und Ausbreitungspunkt). $\frac{\varkappa}{2\pi}$, $\frac{\varkappa-\zeta}{2\pi}$: vom Lauepunkt aus gezogene Ausbreitungsvektoren

Fig. 2

Ausbreitungskugel zu liegen kommt. In diesem Fall wird der Gitterpunkt $\mathfrak{h}$ einen ganz bestimmten Abstand von der Ausbreitungskugel besitzen, den wir als *Anregungsfehler* bezeichnen. Bezeichnen wir den Fahrstrahl vom Lauepunkt zum Ursprung des reziproken Gitters mit $\frac{\mathfrak{C}}{2\pi}$, so gilt also:

$$\mathfrak{C} = A\,\mathfrak{T} + \gamma_0\,\mathfrak{n};\quad \gamma_0 = \sqrt{\varkappa^2 - A^2},\quad |\mathfrak{C}| = \varkappa \tag{32}$$

$$|\mathfrak{C} + 2\pi\,\mathfrak{h}| = \varkappa - \zeta. \tag{32a}$$

ζ stellt den Resonanzfehler ε_2 dar, für den Fall, daß ε_1 Null ist. ζ steht in einer einfachen Beziehung zu $\varkappa$, wenn wir in Über-

einstimmung mit den Versuchen von Davisson und Germer annehmen, daß die *Richtung* des einfallenden Strahls im Kristall ein für allemal *konstant* bleibt. Dann muß nämlich für eine ganz bestimmte Wellenzahl $\varkappa_0$ der Anregungsfehler *verschwinden*, d. h. es muß eine Wellenzahl $\varkappa_0$ geben, die die Laueschen Gleichungen *exakt* befriedigt und für die infolgedessen beide Gitterpunkte $(0, 0, 0)$ und (h_1, h_2, h_3) *gleichzeitig* auf der Ausbreitungskugel liegen. Nun ergibt sich aber aus (32) und (32a) bei Vernachlässigung von ζ^2

$$|\mathfrak{C} + 2\pi\mathfrak{h}|^2 = \varkappa^2 + 4\pi(\mathfrak{C}\mathfrak{h}) + 4\pi^2 h^2 = \varkappa^2 - 2\zeta\varkappa$$

bzw. für $\varkappa = \varkappa_0$

$$|\mathfrak{C}_0 + 2\pi\mathfrak{h}|^2 = \varkappa_0^2 + 4\pi(\mathfrak{C}_0\mathfrak{h}) + 4\pi^2 h^2 = \varkappa_0^2$$

und daraus

$$\zeta\varkappa = 2\pi(\mathfrak{C}_0 - \mathfrak{C}, \mathfrak{h}) = 2\pi(\varkappa_0 - \varkappa)\, h \cos(\mathfrak{C}_0, \mathfrak{h}) .$$

Aus Fig. 2 liest man leicht ab

$$2\pi h = -2\varkappa \cos(\mathfrak{C}_0, \mathfrak{h})$$

$$\measuredangle(\mathfrak{C}_0, \mathfrak{h}) = \frac{\pi}{2} + \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{2} = \pi - \frac{\vartheta}{2}$$

$$2\pi h \cos(\mathfrak{C}_0, \mathfrak{h}) = -2\varkappa \cos^2(\mathfrak{C}_0\mathfrak{h}) = -\varkappa(1 + \cos\vartheta)$$

so daß wir schließlich für den Anregungsfehler erhalten

$$\zeta = (\varkappa - \varkappa_0)(1 + \cos\vartheta) \tag{33}$$

wo ϑ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl *im* Kristall ist.

Vermittels des Anregungsfehlers ζ können wir nun aber leicht die beiden Resonanzfehler ε_1 und ε_2 auf den Abstand $d/2\pi$ zwischen Ausbreitungspunkt A und Lauepunkt L zurückführen. Der Ausbreitungspunkt soll also im reziproken Gitter die Koordinaten

$$-\frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi} = -\frac{\alpha\mathfrak{t}}{2\pi} - \frac{(\gamma_0 - d)\mathfrak{n}}{2\pi}$$

besitzen. Dann liest man ohne weiteres für kleine „Anpassungen" d an der Fig. 3 die Beziehungen ab:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = d\cos\vartheta_1 \\ \varepsilon_2 = d\cos\vartheta_2 + \zeta \end{cases} \tag{34}$$

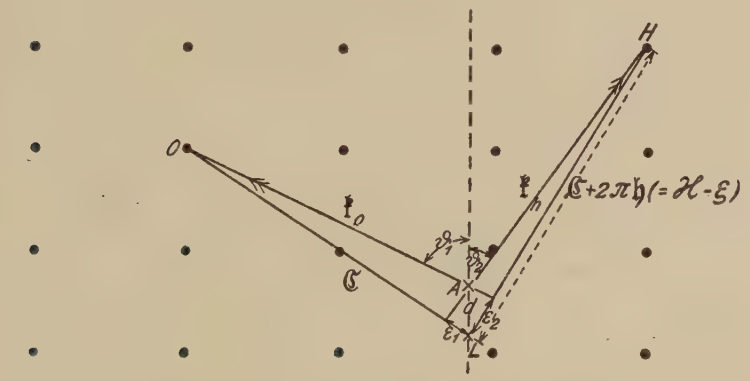
und es kommt im folgenden darauf an, bei gegebenem Anregungsfehler die „Anpassung" d zu berechnen.

Nunmehr gehen wir an die Behandlung des Gleichungssystems (13). Wir nehmen dazu, wie schon in § 2 S. 63 angedeutet, die Amplituden der beiden Wellen mit den Ausbreitungsvektoren

$$\text{(34a)} \qquad \begin{cases} \mathfrak{k}_0 = \alpha\,\mathfrak{t} + (\gamma_0 - d)\,\mathfrak{n}, & k_0 = \varkappa - \varepsilon_1 \\ \mathfrak{k}_h = \mathfrak{k}_0 + 2\pi\,\mathfrak{h}, & k_h = \varkappa - \varepsilon_2 \end{cases}$$

als groß gegenüber allen anderen an und nennen sie der Hervorhebung halber c_1 und c_2. Dann berechnen wir *alle übrigen* Amplituden in *der* Weise aus den Gleichungen

$$\text{(13)} \qquad \psi_g\,(\varkappa^2 - k_g^2) = -\sum v_p\,\psi_{g-p}\,,$$



Anpassung d und Resonanzfehler ε_1 und ε_2
Fig. 3

daß wir in den rechts stehenden Summen nur die Glieder berücksichtigen, welche die beiden großen Amplituden c_1 und c_2 der beiden Hauptwellen enthalten. Damit erhalten wir für die „kleinen" Amplituden die Werte

$$\text{(35)} \qquad \psi_g = -\frac{c_1\,v_g + c_2\,v_{g-h}}{\varkappa^2 - k_g^2}$$

die wir nunmehr in diejenigen beiden Gleichungen des Systems (13) einsetzen können, welche sich auf die beiden Hauptwellen beziehen. Es sind dies die Gleichungen:

$$\psi_0\,(\varkappa^2 - k_0^2) = 2c_1\,\varkappa\,\varepsilon_1 = -\sum \psi_g\,v_{-g}$$
$$\psi_h\,(\varkappa^2 - k_h^2) = 2c_2\,\varkappa\,\varepsilon_2 = -\sum \psi_g\,v_{h-g}$$

Wir erhalten daraus

$$\begin{cases} c_1 (2\varkappa \varepsilon_1 - V_{11}) - c_2 V_{12} = 0 \\ c_2 (2\varkappa \varepsilon_2 - V_{22}) - c_1 V_{21} = 0 \end{cases} \tag{36}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{cases} V_{11} = \sum \frac{v_g v_{-g}}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{12} = -v_{-h} + \sum \frac{v_{-g} v_{-h+g}}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{21} = -v_h + \sum \frac{v_g v_{h-g}}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{22} = \sum \frac{v_{g-h} v_{h-g}}{\varkappa^2 - k_g^2} \end{cases} \tag{37}$$

Hat der Kristall ein Symmetriezentrum, so vereinfachen sich mit Rücksicht auf die Beziehung

$$v_h = v_{-h} \tag{7a}$$

die Ausdrücke (37) zu:

$$\begin{cases} V_{11} = \sum_g \frac{v_g^2}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{12} = V_{21} = \sum \frac{v_g v_{g-h}}{\varkappa^2 - k_g^2} - v_h \\ V_{22} = \sum_g \frac{v_{g-h}^2}{\varkappa^2 - k_g^2} \end{cases} \tag{37a}$$

Wir haben nunmehr dadurch, daß wir auf der rechten Seite der Gleichungen (13) nur die Beiträge der Amplituden der Hauptwellen berücksichtigt haben, das unendliche Gleichungssystem (13) reduziert auf die beiden homogenen Gleichungen (36) zwischen den Amplituden der beiden Hauptwellen. Selbstverständlich könnte man die Näherung weitertreiben. Doch würde dadurch nur der numerische Wert der Größen V_{11}, V_{12}, V_{22} geändert, nicht jedoch der Bau der Gleichungen (36), auf den es prinzipiell allein ankommt. Diese Gleichungen schreiben sich unter Einführung der Anpassung d nach (34):

$$\begin{cases} c_1 (2\varkappa d \cos \vartheta_1 - V_{11}) - c_2 V_{12} = 0 \\ c_2 (2\varkappa (d \cos \vartheta_2 + \zeta) - V_{22}) - c_1 V_{12} = 0 \end{cases} \tag{36a}$$

§ 5. Die Dispersionsgleichung Bestimmung der Ausbreitungsvektoren

In den beiden Gleichungen (36a), die wir im vorigen Paragraphen gewonnen haben, ist außer den beiden Amplituden der Hauptwellen c_1 und c_2 noch die für die Bestimmung der Ausbreitungsvektoren der dynamischen Wellen maßgebende Größe d unbekannt. Sie bestimmt sich in der üblichen Weise daraus, daß die Determinante der beiden Gleichungen (36a) verschwinden muß:

$$(38)\quad \left(d - \frac{V_{11}}{2\varkappa\cos\vartheta_1}\right)\left(d + \frac{\zeta}{\cos\vartheta_2} - \frac{V_{22}}{2\varkappa\cos\vartheta_2}\right) = \frac{V_{12}^2}{4\varkappa^2\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2}$$

(38) ist in der von uns angestrebten Näherung die *Dispersionsgleichung* für *Elektronenwellen* in einem *Kristall*. Ihre Lösung ist

$$(39)\quad \begin{cases} d = \dfrac{V_{11}}{4\varkappa\cos\vartheta_1} + \dfrac{V_{22}}{4\varkappa\cos\vartheta_2} - \dfrac{\zeta}{2\cos\vartheta_2} \\ \pm\sqrt{\left(\dfrac{V_{11}}{4\varkappa\cos\vartheta_1} - \dfrac{V_{22}}{4\varkappa\cos\vartheta_2} + \dfrac{\zeta}{2\cos\vartheta_2}\right)^2 + \dfrac{V_{12}^2}{4\varkappa^2\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2}}. \end{cases}$$

Durch die Form (39) der Lösung, in der eine Quadratwurzel auftritt, werden wir, wie Ewald bei der dynamischen Theorie der Röntgenreflexionen[1]), auf die Unterscheidung von zwei Fällen geführt:

1. *Lauefall*: Primär- und Sekundärstrahl sind *beide* von der Eintrittsfläche des Primärstrahls *fort* gerichtet. Dann sind $\cos\vartheta_1$ und $\cos\vartheta_2$ beide *positiv*, also werden die beiden Lösungen für d und somit alle Ausbreitungsvektoren stets *reell*. Dieser Fall ist bei den Versuchen von Thomson[2]) und Rupp[3]) realisiert. Allerdings liegt dort insofern ein etwas anderer Fall vor, als es sich um mikrokristalline Metalle handelt. Doch kann man bestimmt sagen, daß ein komplexer Ausbreitungsvektor, welcher bei der Beobachtung der durch den Kristall durchgehenden Elektronen mit starker *Schwächung* des zu beobachtenden Strahls verknüpft wäre[4]), nicht auftreten kann.

---

1) P. P. Ewald III, a. a. O., S. 571ff. und besonders S. 585ff.
2) G. P. Thomson, a. a. O.
3) E. Rupp, a. a. O.
4) Die Amplitude (und Intensität) nimmt bei komplexen Ausbreitungsvektoren, wie im nächsten Paragraphen gezeigt wird, exponentiell beim Fortschreiten in das Kristallinnere ab.

2. *Braggfall*: Der Sekundärstrahl tritt auf der Eintrittsseite des Primärstrahls wieder aus, $\cos \vartheta_2$ ist also *negativ*. Dann ergeben sich für den Fall, daß

$$(40) \quad \left| \frac{V_{11}}{4 \varkappa \cos \vartheta_1} - \frac{V_{22}}{4 \varkappa \cos \vartheta_2} + \frac{\zeta}{2 \cos \vartheta_2} \right| < \frac{V_{12}}{2 \varkappa \sqrt{-\cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2}}$$

komplexe Werte für d, also auch komplexe Resonanzfehler und Ausbreitungsvektoren. Wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, geht in diesem Fall die gesamte Intensität des einfallenden Strahls in den reflektierten über. Wir wollen diesen Fall, der für einen gewissen Wertbereich von ζ eintritt, den Fall der Selektivreflexion nennen, in Präzisierung dieser schon in § 1 gebrauchten Bezeichnung. Unser Gebiet der „Selektivreflexion" stellt sozusagen den Kern eines Laueflecks dar.

Das Analogon zur Selektivreflexion tritt natürlich auch bei Röntgenstrahlen auf. Ewald bezeichnet die Erscheinung mit „Totalreflexion", doch könnte diese Bezeichnung bei uns zu Verwechslungen mit der im § 1, Ende, besprochenen Totalreflexion führen, welche beim Austritt der Elektronen aus dem Kristall auftritt und mit dem Brechungsindex $\mu > 1$ zusammenhängt. Die letztere Erscheinung ist das genaue Analogon zur optischen Totalreflexion und beruht wellentheoretisch auf der Tatsache, daß die Normalkomponente Γ_h der austretenden Vakuumwelle (§ 3) rein imaginär wird, während die Normalkomponente der zugehörigen Kristallwelle reell ist. Es ist ja für den Ausbreitungsvektor im Vakuum

$$| \mathfrak{K}_h |^2 = A_h^2 + \Gamma_h^2 = K^2 ,$$

für den Ausbreitungsvektor im Kristall bleibt die Komponente parallel der Kristalloberfläche dieselbe:

$$| \mathfrak{k}_h |^2 = A_h^2 + \gamma_h^2 = k_h^2 \approx \varkappa^2 = K^2 + v_0 .$$

Wenn also

$$(41) \qquad | \gamma_h | < v_0 ,$$

so wird $K^2 < A_h^2$, also Γ_h rein imaginär. Das läßt sich auch korpuskular aussprechen: Wenn die zur Oberfläche normale Komponente der Geschwindigkeit eines Elektrons ξ zu klein ist, um die Potentialdifferenz V zwischen Metall und Vakuum zu überwinden, d. h. wenn

$$(41\,a) \qquad \frac{m}{2} \xi^2 < e V_0$$

so kann das Elektron nicht ins Vakuum austreten.[1]) Nun ist aber der Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$ der de Brogliewelle nach Größe und Richtung gleich dem $2\pi/h$-fachen des Impulsvektors $m\,\mathfrak{v}$ des Elektrons und demnach können Elektronen nicht austreten, wenn

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \gamma_h^2 < e\,V_0 \tag{41b}$$

Da nun nach (7)

$$\frac{8\pi^2 m e}{h^2} V = U, \quad \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V_0 = v_0,$$

so ist die Ungleichung (41a) identisch mit der Bedingung

$$|\gamma_h| < v_0 . \tag{41}$$

Interessant ist, daß bei Elektronenwellen die Selektivreflexion die gesamte aus dem Vakuum einfallende Intensität ins Vakuum zurückgelangen läßt, die Totalreflexion wegen des Brechungsindex $\mu > 1$ dagegen die gesamten Elektronen im Kristall zurückhält. Bei Röntgenstrahlen wirken wegen $\mu < 1$ beide Erscheinungen im gleichen Sinne, daß nämlich die ganze Intensität der Röntgenstrahlen ins Vakuum zurückgelangt.

Um uns über das Gebiet der Selektivreflexion näher zu orientieren, setzen wir für eine *zweite* Näherung[1]) die Größen V_{11}, V_{12}, V_{22} konstant in dem ganzen zu betrachtenden Wellenlängengebiet. Dann sehen wir, daß sich das Gebiet der Selektivreflexion um einen mittleren Anregungsfehler

$$\zeta_0 = \frac{V_{22}}{2\varkappa} + \frac{V_{11}}{2\varkappa} \cdot \frac{-\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1} \tag{42}$$

nach beiden Seiten hin symmetrisch erstreckt bis zu den Anregungsfehlern

$$\zeta_1 = \zeta_0 + w, \quad \zeta_{-1} = \zeta_0 - w,$$

wobei die halbe Breite des Gebiets der selektiven Reflexion, ausgedrückt in Einheiten des Anregungsfehlers, gleich

$$w = \frac{|V_{12}|}{\varkappa}\sqrt{-\frac{\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1}} \tag{43}$$

ist („Selektionsbreite"). Gehen wir nach (33) zu den einfallenden Wellenzahlen über und nehmen wir mit Davisson und Germer die Einfallsrichtung normal zur Oberfläche ($\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = \pi - \vartheta$),

1) Als erste Näherung wollen wir die einfache Theorie mit Brechungsindex betrachten. Die Andeutung einer *dritten* Näherung geben wir im § 7.

so erhalten wir das Resultat, daß das Gebiet der Selektivreflexion sich um eine mittlere Wellenzahl

$$\varkappa_m = \varkappa_0 + \frac{V_{11}\cos\vartheta + V_{22}}{2\varkappa_0(1+\cos\vartheta)} \tag{42a}$$

nach beiden Seiten hin je um die Wellenzahldifferenz

$$\Delta\varkappa = \frac{w}{1+\cos\vartheta} = \frac{|V_{12}|}{\varkappa}\cdot\frac{\sqrt{\cos\vartheta}}{1+\cos\vartheta}\,. \tag{43a}$$

erstreckt. Das Auflösungsvermögen des Kristalls ergibt sich danach von der Größenordnung

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\varkappa_0}{2\Delta\varkappa} = \frac{\varkappa_0^2}{2|V_{12}|}\,\frac{1+\cos\vartheta}{\sqrt{\cos\vartheta}} \approx \frac{\varkappa_0^2}{V_{12}}\,. \tag{44}$$

Wir werden hierauf in §§ 6 und 12 noch zurückkommen. Für beliebige Einfallsrichtungen tritt $\sqrt{-\frac{\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1}}$ an die Stelle von $\sqrt{\cos\vartheta}$.

Die zur Bestimmung der Ausbreitungsvektoren wichtige „Anpassung" schreibt sich am einfachsten, wenn wir den *Selektionsfehler*

$$W = \frac{\zeta_0 - \zeta}{w} = \frac{V_{22} - V_{11}\frac{\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1} - 2\varkappa\zeta}{2|V_{12}|\sqrt{-\frac{\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1}}} \tag{45}$$

einführen. Dann wird nämlich

$$d = \frac{V_{11}}{2\varkappa\cos\vartheta_1} - \frac{w}{2\cos\vartheta_2}\left(W \pm \sqrt{W^2-1}\right). \tag{46}$$

§ 6. Berechnung der Intensitäten

Die aus den dynamischen Gleichungen (13) gewonnene Dispersionsgleichung (38) liefert für die „Anpassung" d zwei Werte:

$$\begin{cases} d' = \dfrac{V_{11}}{2\varkappa\cos\vartheta_1} - \dfrac{w\,W}{2\cos\vartheta_2} - \dfrac{w}{2\cos\vartheta_2}\sqrt{W^2-1} \\ d'' = \dfrac{V_{11}}{2\varkappa\cos\vartheta_1} - \dfrac{w\,W}{2\cos\vartheta_2} + \dfrac{w}{2\cos\vartheta_2}\sqrt{W^2-1}\,. \end{cases} \tag{46a}$$

Jedem Wert von d entspricht ein Paar Ausbreitungsvektoren des Primär- und Sekundärstrahls, die wir unter Einführung von

$$\begin{cases} \gamma = \gamma_1 = \gamma_0 - \dfrac{V_{11}}{2\varkappa\cos\vartheta_1} + \dfrac{w\,W}{2\cos\vartheta_2} \quad \text{mit } \gamma_0 = \sqrt{\varkappa^2 - A^2} \\ \omega = \dfrac{w}{2\cos\vartheta_2}\sqrt{W^2-1} \end{cases} \tag{47}$$

nach (34a) in der Form

$$(48)\qquad \begin{cases} \mathfrak{k}_1' = \mathfrak{k}_1 + \omega\,\mathfrak{n} \\ \mathfrak{k}_1'' = \mathfrak{k}_1 - \omega\,\mathfrak{n} \\ \mathfrak{k}_1 = A\,\mathfrak{T} + \gamma\,\mathfrak{n} = \alpha_1\,\mathfrak{t}_1 + \gamma_1\,\mathfrak{n} \\ \mathfrak{k}_2' = \mathfrak{k}_2 + \omega\,\mathfrak{n} \\ \mathfrak{k}_2'' = \mathfrak{k}_2 - \omega\,\mathfrak{n} \\ \mathfrak{k}_2 = \mathfrak{k}_1 + 2\pi\,\mathfrak{h} = \alpha_2\,\mathfrak{t}_2 + \gamma_2\,\mathfrak{n} \end{cases}$$

schreiben können. Hierbei bedeutet, wie früher, $\mathfrak{t}_i$ den Einheitsvektor in Richtung der Projektion von $\mathfrak{k}_i$ auf die Kristalloberfläche, $\mathfrak{n}$ denjenigen in Richtung der Kristallnormalen.

Zu jedem Paar Ausbreitungsvektoren in (48) folgt nun aus der 1. Gleichung (36a)

$$c_2 = \frac{2\varkappa d\cos\vartheta_1 - V_{11}}{V_{12}}\,c_1$$

ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Amplituden von Primär- und Sekundärstrahl, das sich nach (46a) und (43) schreibt:

$$(49)\qquad \begin{cases} c_2' = c_1'\sqrt{-\frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}}\left(W + \sqrt{W^2-1}\right) \\ c_2'' = c_1''\sqrt{-\frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}}\left(W - \sqrt{W^2-1}\right). \end{cases}$$

Es bleibt aber bisher die Frage offen, wie sich die Intensität einer gegebenen aus dem Vakuum einfallenden Welle

$$(50)\qquad \psi_0 = C_0\,e^{i(\mathfrak{K}_1\mathfrak{r})} = C_0\,e^{i(\alpha_1\mathfrak{t}_1 + \Gamma_1\mathfrak{n},\mathfrak{r})}$$

auf die beiden dynamisch möglichen Paare von Primär- und Sekundärwellen verteilt.

Auf diese Frage geben nun die in § 3 abgeleiteten Oberflächenbedingungen Antwort. Wir fanden dort Beziehungen zwischen den Amplituden der Vakuumwellen und der Kristallwellen, deren Ausbreitungsvektoren bezüglich der Projektion auf die Oberfläche übereinstimmen. Bei unseren Intensitätsberechnungen werden wir nun, entsprechend dem Grade unserer Näherung, nur diejenigen Vakuumwellen in Rücksicht ziehen, die den beiden „Hauptwellen" im Kristall korrespondieren. Dabei entsprechen streng genommen sowohl der Primär- wie der Sekundärwelle nach (23) an der Eintritts- und an der Austrittsseite je zwei, nämlich eine aus dem Vakuum ein-

fallende und eine ins Vakuum hineindringende, Welle. Von diesen beiden ist aber immer nur eine von beträchtlicher Intensität. Denn für die beiden „Hauptwellen" wird ja k_1 und k_2 nahe gleich $\varkappa = \sqrt{K^2 + v_0}$, d. h. für nicht allzu „weiche" Strahlen ($K^2 \gg v_0$) auch ungefähr $k_1 = k_2 = K$. Da aber die zur Oberfläche parallelen Komponenten korrespondierender Kristall- und Vakuumwellen übereinstimmen:

$$\alpha_\sigma = A_\sigma ,$$

so sind für die Hauptwellen auch die entsprechenden Normalkomponenten einander entweder ungefähr gleich oder entgegengesetzt:

$$\gamma_1 \approx \pm \Gamma_1, \quad \gamma_2 \approx \pm \Gamma_2 .$$

Dann wird stets eine der beiden Vakuumwellen in den Gleichungen (23) nahezu Null (wir werden sie in unserer Näherung vernachlässigen) und es bleibt nur jeweils auf der Eintrittsseite eine einfallende, auf der Austrittsseite jedes Kristallstrahls eine ausfallende Vakuumwelle übrig.

Auf der Eintrittsseite der Primärwellen $\mathfrak{f}_1'$ und $\mathfrak{f}_1''$ fällt aus dem Vakuum ψ_0 ein. Aus (23) ergibt sich

$$C_0 = c_1' \cdot \frac{\Gamma_1 + \gamma_1 + \omega}{2\Gamma_1} + c_1'' \cdot \frac{\Gamma_1 + \gamma_1 - \omega}{2\Gamma_1}$$

Vernachlässigen wir hier die kleine Größe ω und schreiben für das arithmetische Mittel der beiden nahe gleichen Größen Γ_1 und γ_1 das geometrische:

$$\frac{\Gamma_1 + \gamma_1}{2} \approx \sqrt{\Gamma_1 \gamma_1}$$

so kommt

$$C_0 = \sqrt{\frac{\gamma_1}{\Gamma_1}}\,(c_1' + c_1'') . \tag{51}$$

Auf der Eintrittsseite der Sekundärwelle fällt aus dem Vakuum keine Welle ein, also ist

$$0 = c_2' \cdot \frac{\Gamma_2 - \gamma_2 - \omega}{2\Gamma_2} e^{i(\mathfrak{k}_2' \mathfrak{r}')} + c_2'' \frac{\Gamma_2 - \gamma_2 + \omega}{2\Gamma_2} e^{i(\mathfrak{k}_2'' \mathfrak{r}')}$$

wo $\mathfrak{r}'$ einen Ort auf der Eintrittsfläche des Sekundärstrahls bedeutet. Ist diese Fläche der Eintrittsfläche des Primärstrahls parallel und der Abstand beider H, so ergibt sich mit den gleichen Vernachlässigungen wie bei der Primärwelle

$$0 = c_2' e^{i\omega H} + c_2'' e^{-i\omega H}$$

oder unter Benutzung von (49)

$$(52)\quad c_1'\left(W+\sqrt{W_2-1}\right)e^{i\omega H}+c_1''\left(W-\sqrt{W_2-1}\right)e^{-i\omega H}=0\,.$$

Setzen wir noch

$$(52a)\qquad W=\operatorname{Cos}\eta$$

so bestimmen sich aus den beiden Grenzbedingungen (51) und (52) die beiden Amplituden der zwei Primärwellen:

$$(53)\quad \begin{cases} c_1' = -\,C\cdot\sqrt{\dfrac{\Gamma_1}{\gamma_1}}\;\dfrac{e^{-\eta-i\omega H}}{2\operatorname{Sin}(\eta+i\omega H)} \\ c_1'' = +\,C\cdot\sqrt{\dfrac{\Gamma_1}{\gamma_1}}\cdot\dfrac{e^{+\eta+i\omega H}}{2\operatorname{Sin}(\eta+i\omega H)}\,. \end{cases}$$

Die gesamte Primärwelle wird[1]):

$$(54)\quad \begin{cases} \psi_1 = C_0\cdot\sqrt{\dfrac{\Gamma_1}{\gamma_1}}\cdot e^{i(\mathfrak{k}_1 r)}\cdot\dfrac{\operatorname{Sin}\left(\eta-i\omega(H-z)\right)}{\operatorname{Sin}(\eta+i\omega H)} \\ \quad = C_0\cdot\sqrt{\dfrac{\Gamma_1}{\gamma_1}}\cdot e^{i(\mathfrak{k}_1 r)}\cdot\dfrac{\sqrt{W^2-1}\cos\omega(H-z)+iW\sin\omega(H-z)}{\sqrt{W^2-1}\cos\omega H+iW\sin\omega H}\,. \end{cases}$$

Entsprechend bekommen wir für die Sekundärwelle, wenn wir berücksichtigen, daß $k_2\approx k_1$, also

$$\frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2}=\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

ist, den Ausdruck

$$(54a)\qquad \psi_2 = C_0\cdot\sqrt{-\frac{\Gamma_1}{\gamma_2}}\,e^{i(\mathfrak{k}_2 r)}\cdot\frac{i\sin\omega(H-z)}{\operatorname{Sin}(\eta+i\omega H)}\,.$$

Ins Vakuum fallen sowohl in Richtung der Fortsetzung des Primärstrahls wie auch in Richtung des Sekundärstrahls Wellen aus, deren Amplituden sich aus denen des Primär- und Sekundärstrahls im Kristall vermittels der Grenzbedingungen (23) berechnen:

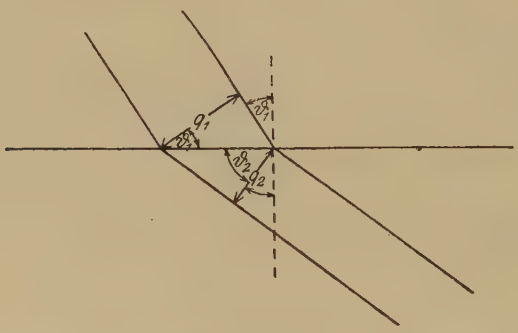
$$(55)\quad \Psi_1 = C_0\cdot e^{i(\mathfrak{R}_1 r)}\cdot\frac{\sqrt{W^2-1}}{\sqrt{W^2-1}\cos\omega H+iW\sin\omega H}\cdot e^{i(\gamma_1-\Gamma_1)H}\,.$$

$$(55a)\quad \Psi_2 = C_0\cdot e^{i(\mathfrak{R}_2 r)}\cdot\frac{i\sin\omega H}{\sqrt{W^2-1}\cos\omega H+iW\sin\omega H}\,.$$

Der letzte Strahl ist der in den Versuchen von Davisson und Germer beobachtete „reflektierte".

1) z bedeutet eine Koordinate in Richtung der in den Kristall hineinweisenden Normalen auf der Oberfläche.

Nun interessiert uns aber weniger der mathematische Ausdruck für die verschiedenen Elektronenwellen, sondern vor allem die Zahl der in der Zeiteinheit durch den Querschnitt jedes Strahls transportierten Elektronen, die „Stromstärke“ S. Diese berechnet sich als Produkt der Elektronengeschwindigkeit mit dem Querschnitt des Elektronenstrahls und der Zahl der pro Volumeinheit vorhandenen Elektronen. Die Elektronengeschwindigkeit ist der Wellenzahl direkt (der Wellenlänge umgekehrt) proportional, der Querschnitt des Elektronenstrahls ist direkt proportional dem Cosinus des Winkels zwischen ihm und der Normalen auf der Kristalloberfläche (vgl. Fig. 4), das



Querschnitt der Strahlenbündel und Richtungscosinus: $\frac{q_1}{q_2} = \frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2}$

Fig. 4

Produkt beider Größen ist also der Normalkomponente des Ausbreitungsvektors proportional. Die Zahl der Elektronen pro Volumeinheit wird bekanntlich durch das Quadrat des absoluten Amplitudenbetrages der de Broglie-welle gegeben. Wir bezeichnen die Stromstärke des Primärstrahls im Vakuum

$$C_0^2 \Gamma_1 = S_0 \tag{56}$$

und haben nun *zwei Fälle* zu unterscheiden:

1. *Außerhalb* des Gebietes der *Selektivreflexion*[1]) ist $W > 1$, also η und ω reell. Die Intensitäten des *Primärstrahls*

$$s_1 = \frac{W^2 - \cos^2 \omega\,(H - z)}{W^2 - \cos^2 \omega\, H} \cdot S_0 \tag{56a}$$

1) Die gleichen Überlegungen gelten *stets* für den Laue-fall (vgl. S. 79).

und des *Sekundärstrahls*

$$s_2 = \frac{\sin^2 \omega (H - z)}{W^2 - \cos^2 \omega H} \cdot S_0 \tag{56b}$$

sind dann im Kristall periodischen Schwankungen unterworfen, so zwar, daß im Endeffekt die durch einen Querschnitt des Kristalls in Richtung des Primärstrahls transportierte Elektronenanzahl

$$s = s_1 - s_2 = \frac{W^2 - 1}{W^2 - \cos^2 \omega H} \cdot S_0 \tag{56c}$$

unabhängig ist von der speziellen Wahl des Querschnitts. Das ist natürlich schon darum erforderlich, weil sonst in gewissen Schichten des Kristalls ein dauernder Zustrom, in anderen ein dauernder Verlust von Elektronen stattfände, während das ganze von uns betrachtete Wellenfeld der Elektronen *stationär* sein soll. Doch nehmen im einzelnen die Ströme des Primär- und Sekundärstrahls räumlich periodisch, und zwar beide im gleichen Sinne, zu und ab, wobei die Periode einer solchen Intensitätsschwebung

$$\frac{\pi}{\omega} = \frac{2\pi \cos \vartheta_2}{w \sqrt{W^2 - 1}}$$

wenige Atomschichten beträgt. Dieser Befund steht in Analogie zur Ewaldschen *Pendellösung*[1]) im Fall reeller Resonanzfehler. Im Zusammenhang mit den periodischen Intensitätsschwankungen der Elektronenstrahlen im Kristall ist auch die Intensität des ins Vakuum zurück reflektierten beobachtbaren Sekundärstrahles

$$S_2 = S_0 \frac{\sin^2 \omega H}{W^2 - \cos^2 \omega H} \tag{57}$$

ebenso wie die aus der Fläche $z = H$ in Richtung der Fortsetzung des Primärstrahls wieder ins Vakuum tretende Intensität[2])

$$S_1 = S_0 \frac{W^2 - 1}{W^2 - \cos^2 \omega H} \tag{57a}$$

abhängig von der *Dicke* des Kristalls. Die *gesamte* aus dem Kristall austretende Stromstärke des Primär- *und* Sekundärstrahls ist natürlich gleich dem eintretenden Elektronenstrom:

$$S = S_1 + S_2 = S_0 . \tag{57b}$$

1) Ewald III, a. a. O., S. 586.

2) Dies ist die zum Primärstrahl auf der Austrittsseite gehörige Vakuumwelle, welche wir bisher nicht besonders aufgeführt hatten.

Die Intensität des gebeugten wie des durchgehenden Primärstrahls nach (57) und (57a) ist so empfindlich gegen eine Änderung der Kristalldicke, daß sie schon bei einer Änderung um wenige Atomschichten vom Maximum zum Minimum übergeht. Sie wird daher infolge der geringsten Unregelmäßigkeiten des Kristalls nicht zu beobachten sein. Infolgedessen müssen wir von diesen „Interferenzen an der planparallelen Platte" absehen und über die Dicke des Kristalls *mitteln*. Dann erhalten wir schließlich als Ausdruck für den reflektierten Elektronenstrom

$$S_2 = S_0 \left(1 - \frac{\sqrt{W^2 - 1}}{W}\right) \tag{58}$$

und für den durch den Kristall hindurchgehenden

$$S_1 = S_0 \frac{\sqrt{W^2 - 1}}{W} \,. \tag{58a}$$

2. *Im Gebiet der Selektivreflexion* wird der Selektionsfehler $W < 1$ und dementsprechend η und ω *imaginär*. Der exakte Ausdruck für die Intensität der Primärwelle lautet dann

$$s_1 = S_0 \cdot \frac{e^{2|\omega|(H-z)} + 2 - 4W^2 + e^{-2|\omega|(H-z)}}{e^{2|\omega|H} + 2 - 4W^2 + e^{-2|\omega|H}}$$

Doch sind bei einigermaßen beträchtlicher Dicke des Kristalls (wegen der immerhin beträchtlichen Größe von ω schon bei etwa 100 Atomschichten) die Glieder $e^{2|\omega|(H-z)}$ und $e^{2|\omega|H}$ weitaus überwiegend und es wird

$$s_1 = S_0 e^{-2|\omega|z} \,. \tag{59}$$

Ebenso nimmt auch die Intensität des Sekundärstrahls

$$s_2 = S_0 e^{-2|\omega|z} \tag{59a}$$

exponentiell nach dem Innern des Kristalls zu ab, der in Richtung des Primärstrahls verlaufende Strom wird demnach Null (genau genommen $4(1 - W^2) e^{-2|\omega|H}$) und es dringt nur die geringe Intensität

$$S_1 = \frac{4(1 - W^2)}{e^{2|\omega|H} + 2 - 4W^2 + e^{-2|\omega|H}} \approx 4(1 - W^2) e^{-2|\omega|H} \tag{60}$$

durch den Kristall in Richtung des Primärstrahls hindurch. Die ganzen übrigen einfallenden Elektronen

$$S_2 = S_0 \cdot \frac{e^{2|\omega|H} - 2 + e^{-2|\omega|H}}{e^{2|\omega|H} + 2 - 4W^2 + e^{-2|\omega|H}} \tag{60a}$$

gelangen in den *reflektierten* Strahl, und bei genügend großer Dicke des Kristalls wird praktisch

$$S_2 = S_0 \,, \tag{61}$$

d. h.: *Im Gebiet der Selektivreflexion geht der gesamte einfallende Elektronenstrom in den reflektierten Strahl über.*

Die bisherigen Formeln beziehen sich auf fest gegebene Wellenlänge und Einfallsrichtung. Fällt auf den Kristall ein ganzes Wellenlängen*gebiet* auf:

$$\psi = S_0 \int e^{i(\mathfrak{Kr})} d\,K \,,$$

wie dies praktisch meist der Fall ist, so wird von einer bestimmten Netzebene h_1, h_2, h_3 des Kristalls insgesamt die Intensität

$$\left\{ \begin{aligned} \int S_2\, d\,K = S_0 \int_0^{K_m - \Delta K} \left(1 - \frac{\sqrt{W^2-1}}{W}\right) d\,K + S_0 \int_{K_m-\Delta K}^{K_m+\Delta K} d\,K \\ + S_0 \int_{K_m+\Delta K}^{\infty} \left(1 - \frac{\sqrt{W^2-1}}{W}\right) d\,K = \frac{\pi S_0 w}{1+\cos\vartheta} \,. \end{aligned} \right. \tag{62}$$

reflektiert. Hiervon entfallen

$$\frac{2 S_0 w}{1+\cos\vartheta}$$

auf das Gebiet der Selektivreflexion, der Rest wird in Form von Wellenlängen zu beiden Seiten dieses Gebietes reflektiert. Der Verlauf der Intensität des reflektierten Strahles als Funktion der mit der Wellenzahl $\varkappa$ durch die Gleichung (45) verknüpften Größe W ist in Fig. 4 dargestellt. Die Intensität fällt nach dieser Kurve zu beiden Seiten des Gebiets der Selektivreflexion sehr rasch ab, so daß die „Halbwertsbreite" eines vom Kristall gebeugten Wellenlängenbereichs

$$B_{1/2} = 2\,\Delta K \sqrt{\frac{4}{3}} = \frac{2w}{1+\cos\vartheta} \sqrt{\frac{4}{3}} = \frac{2|V_{12}|}{\varkappa} \frac{\sqrt{\cos\vartheta}}{1+\cos\vartheta} \sqrt{\frac{4}{3}} \tag{63}$$

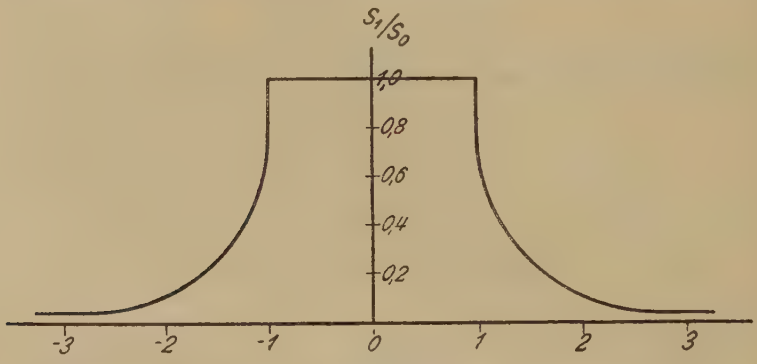
nicht wesentlich breiter ist als das Gebiet der Selektivreflexion. Das *Auflösungsvermögen* des Kristalls wird demnach bei absolut scharf definierter Einfallsrichtung des Primärstrahls[1])

1) Die Formel gilt für senkrechte Inzidenz des Primärstrahls. Andernfalls tritt $\sqrt{\frac{-\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta}}$ an die Stelle von $\sqrt{\cos\vartheta}$, wo ϑ_1 und ϑ_2 die Winkel zwischen einfallendem bzw. reflektiertem Strahl und Kristallnormale bedeuten.

$$(64) \qquad \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\varkappa_0}{2\,\Delta\varkappa}\sqrt{\frac{3}{4}} = \frac{\varkappa_0^2}{2\,V_{12}}\sqrt{\frac{3}{4}}\cdot\frac{1+\cos\vartheta}{\sqrt{\cos\vartheta}}$$

und hat nach § 11 einen numerischen Wert von etwa 100 für Wellenlängen Λ = etwa 1 Å. Im übrigen entspricht der Intensitätsverlauf des reflektierten Strahls der von Ewald[1]) berechneten Kurve (vgl. Kurve 4).

Die hier aufgestellten Intensitätsformeln dürfen natürlich in *keiner Weise genau* genommen werden. Einmal sind die



Reflektierte Intensität in Abhängigkeit vom Selektionsfehler W

Fig. 5

Größen V_{11}, V_{12}, V_{22} durchaus nicht, wie hier angenommen, von der Wellenzahl $\varkappa$ unabhängig. Daneben geht aber sicher ein großer Teil der Intensität durch die hier vernachlässigten „schwachen Strahlen" des dynamischen Wellensystems verloren, ein noch erheblicherer scheidet durch unelastische Stöße aus der Zahl der überhaupt beobachteten Elektronen aus. Dazu kommt, daß der einfallende Elektronenstrahl durchaus nicht exakt aus Elektronen einer bestimmten Richtung besteht. Dieser Umstand *verbreitert* natürlich das Wellenlängengebiet, auf das der Kristall mit einer bestimmten Netzebene anspricht, erheblich, und vermindert gleichzeitig die Intensität des reflektierten Strahls im Verhältnis zum einfallenden. Außerdem ist noch der Einfluß der Temperatur (Debyefaktor) unberücksichtigt geblieben, der gleichfalls den reflektierten Strahl schwächt.

1) Ewald III, a. a. O., S. 593, Fig. 19 (Braggfall).

§ 7. Andeutung einer dritten Näherung

Wir haben in § 5 die Dispersionsgleichung

$$(36\,b)\quad \left(\varkappa d\cos\vartheta_1 - \frac{V_{11}}{2}\right)\left(\varkappa d\cos\vartheta_2 + \zeta\varkappa - \frac{V_{22}}{2}\right) = \left(\frac{V_{12}}{2}\right)^2$$

gelöst und in § 6 uns ein Bild von dem Intensitätsverlauf verschafft, indem wir die „dynamischen Potentialgrößen" konstant gesetzt haben. Nun ist aber z. B.

$$V_{11} = \sum \frac{v_{\mathfrak{g}}^{\,2}}{\varkappa^2 - k_{\mathfrak{g}}^{\,2}}$$

wegen der in jedem Glied auftretenden Resonanznenner

$$(65)\quad \left\{\begin{array}{l} \varkappa^2 - k_{\mathfrak{g}}^{\,2} = \varkappa^2 - |\mathfrak{k}_0 + 2\pi\,\mathfrak{g}|^2 = \varkappa^2 - k_0^2 - 2\,(\mathfrak{k}_0, 2\pi\,\mathfrak{g}) \\ \qquad\qquad - |\,2\pi\,\mathfrak{g}\,|^2 \end{array}\right.$$

sehr stark abhängig von der Wellenzahl $\varkappa$, welche bekanntlich aus der (gegebenen) Wellenzahl K des einfallenden Strahls im Vakuum vermittels des einfachen Brechungsgesetzes berechnet ist:

$$\varkappa = K\mu = \sqrt{K^2 + v_0}\,.$$

Es läßt sich unschwer eine weitere Näherung durchführen, welche wenigstens das lineare Glied der Abhängigkeit der dynamischen Potentialgrößen von der Wellenzahl berücksichtigt.

Wir nehmen wieder — entsprechend den Versuchen von Davisson und Germer — an, daß die Richtung des Primärstrahls im Kristall unveränderlich gegeben ist, und daß $\mathfrak{C}_0$ der Ausbreitungsvektor *desjenigen* in dieser vorgegebenen Richtung verlaufenden Primärstrahls ist, welcher die Laueschen Gleichungen exakt befriedigen würde [vgl. Ableitung der Gl. (33)]. Ist $|\,\mathfrak{C}_0\,| = \varkappa_0$, so wird demnach der zur Wellenzahl $\varkappa$ gehörige Ausbreitungsvektor des Primärstrahls

$$(66)\qquad \mathfrak{k}_0 = \mathfrak{C} - d\,\mathfrak{n} = \frac{\varkappa}{\varkappa_0}\,\mathfrak{C}_0 - d\,\mathfrak{n}\,,$$

wo $\mathfrak{n}$ ein Einheitsvektor in der Normalrichtung und d gerade die Größe ist, die durch die „Dispersionstheorie" bestimmt werden soll. Mit Rücksicht auf (30), (33), (34) und (34a) schreibt sich dann der Resonanznenner (65)

$$\begin{aligned}\varkappa^2 - k_0^2 = &-4\pi\,(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\,\mathfrak{g}) \\ &- 4\pi\,(\mathfrak{g}, \mathfrak{C} - \mathfrak{C}_0) + 4\pi\,(\mathfrak{g}, \mathfrak{C} - \mathfrak{k}_0) + 2\varkappa\,\varepsilon\end{aligned}$$

oder auch

$$(67)\quad \begin{cases} \varkappa^2 - k_g{}^2 = -4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g}) \\ \qquad\qquad -\frac{4\pi}{1+\cos\vartheta}\zeta g_\varkappa + 4\pi d g_n + 2\varkappa d\cos\vartheta_1 . \end{cases}$$

Hier sind $g_\varkappa, g_n$ die Komponenten des Vektors $\mathfrak{g}$ in der Richtung des Primärstrahls $\mathfrak{C}$ bzw. der Kristallnormale $\mathfrak{n}$. Nunmehr entwickeln wir die dynamischen Potentialgrößen nach den kleinen Größen ζ und d und brechen nach dem ersten Glied der Entwicklung ab. Wegen

$$\varkappa\cos\vartheta_1 + 2\pi g_n = (\mathfrak{C} + 2\pi\mathfrak{g}, \mathfrak{n}) = (\mathfrak{C}_g\mathfrak{n}) = \mathfrak{C}_g{}^n,$$

wo $\mathfrak{C}_g$ den Ausbreitungsvektor des „schwachen" Strahls g bedeutet, gibt das

$$(68)\quad \begin{cases} \frac{1}{2}V_{11} = \frac{1}{2}\sum_g \frac{v_g{}^2}{-4(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})} + \frac{\zeta}{1+\cos\vartheta}\sum_g \frac{v_g{}^2 g_\varkappa}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \\ \qquad\qquad - d\sum \frac{v_g{}^2 \mathfrak{C}_g{}^n}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \end{cases}$$

und die Dispersionsgleichung (38b) geht über in

$$(69)\qquad (\sigma_{11} d - \tau_{11})(\sigma_{22} d - \tau_{22}) = (\sigma_{12} d - \tau_{12})^2 .$$

mit den Abkürzungen

$$(70)\quad \begin{cases} \sigma_{11} = \sum_g \frac{v_g{}^2 \mathfrak{C}_g{}^n}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} + \varkappa\cos\vartheta_1 \\ \sigma_{12} = \sum_g \frac{v_g v_{h-g} \mathfrak{C}_g{}^n}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \\ \sigma_{22} = \sum_g \frac{v_{h-g}{}^2 \mathfrak{C}_g{}^n}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} + \varkappa\cos\vartheta_2 \\ \tau_{11} = \frac{1}{2}\sum \frac{v_g{}^2}{-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})} + \frac{\zeta}{1+\cos\vartheta}\sum \frac{v_g{}^2 g_\varkappa}{[-\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \\ \tau_{12} = -\frac{1}{2}v_h + \frac{1}{2}\sum \frac{v_g v_{h-g}}{-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})} \\ \qquad\qquad + \frac{\zeta}{1+\cos\vartheta}\sum \frac{v_g v_{h-g} g_\varkappa}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} \\ \tau_{22} = \frac{1}{2}\sum \frac{v_{h-g}{}^2}{-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 - \pi\mathfrak{g})} \\ \quad + \zeta\left(\frac{1}{1+\cos\vartheta}\sum \frac{v_{h-g}{}^2 g_\varkappa}{[-4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g})]^2} - \varkappa\right). \end{cases}$$

In der „zweiten Näherung" waren die Werte dieser Größen

$$\sigma_{11} = \varkappa \cos \vartheta_1 \qquad \sigma_{12} = 0 \qquad \sigma_{22} = \varkappa \cos \vartheta_2$$

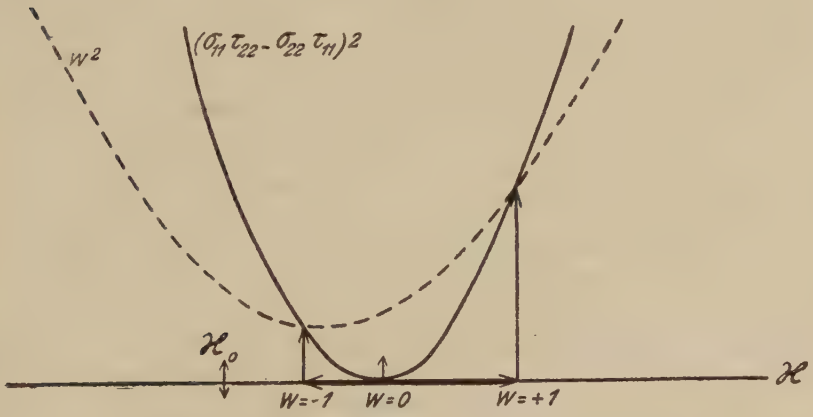
$$\tau_{11} = \tfrac{1}{2} V_{11} \qquad \tau_{12} = \tfrac{1}{2} V_{12} \qquad \tau_{22} = \tfrac{1}{2} V_{22} - \varkappa \zeta$$

Bezeichnen wir noch in Analogie zur zweiten Näherung

$$w^2 = -(\sigma_{11}\tau_{12} - \sigma_{12}\tau_{11})(\sigma_{22}\tau_{12} - \sigma_{12}\tau_{22}) \tag{71}$$

und

$$W = \frac{\sigma_{11}\tau_{22} - \sigma_{12}\tau_{12}}{w}, \tag{72}$$



Das Gebiet der Selektivreflexion in der dritten Näherung:
$w^2 = -(\sigma_{11}\tau_{12} - \sigma_{12}\sigma_{11})(\sigma_{22}\tau_{12} - \sigma_{12}\tau_{22})$ } **als Funktion der Wellenzahl $\varkappa$.**
Zwischen den beiden Schnittpunkten der Kurven ($W^2 = 1$) liegt (asymmetrisch zu $W = 0$) das Gebiet der Selektivreflexion (stark ausgezogene $\varkappa$-Achse)

Fig. 6

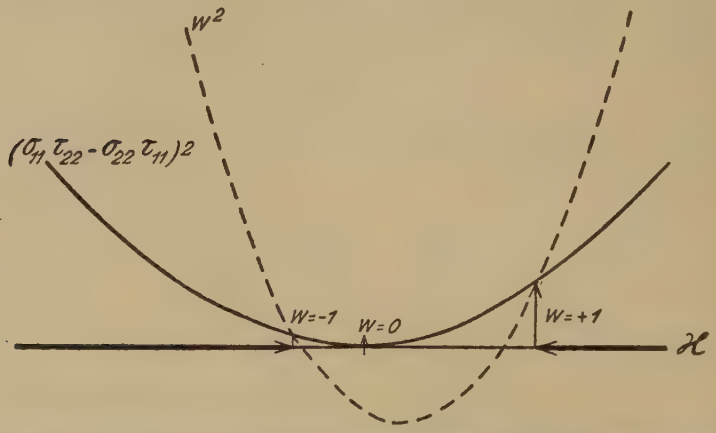
so erhalten wir die Lösung der Dispersionsgleichung in der zu (46) analogen Form

$$d = \frac{\sigma_{12}\tau_{12} - \sigma_{22}\tau_{11}}{\sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}^2} + \frac{w}{\sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}^2}\left(W \pm \sqrt{W^2 - 1}\right). \tag{73}$$

Es läßt sich zeigen, daß w im allgemeinen für den *Bragg*fall reell ist, und etwa einen Verlauf hat, wie ihn Fig. 6 zeigt. Dann gibt es auch in der dritten Näherung ein Gebiet der „Selektivreflexion" ($W < 1$). Begrenzt wird es von zwei Wellenzahlen $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, die sich als Wurzeln der in $\varkappa$ quadratischen Gleichung $W^2 = 1$ ergeben. Die Intensitätsformeln des vorigen Para-

graphen behalten ihre Gültigkeit, nur ändern w und W ihre Bedeutung.

Bisweilen ist aber auch w imaginär. Dann könnte es unter Umständen vorkommen, daß w^2 und $(\sigma_{11}\tau_{22} - \sigma_{12}\tau_{12})^2$ den in Fig. 7 dargestellten Verlauf haben. Dann ist das Gebiet der Selektivreflexion ($W < 1$) in zwei voneinander getrennte Ge-



Anomaler Verlauf der in Fig. 6 dargestellten Kurven (Bezeichnungen siehe dort). Aufspaltung des Gebiets der Selektivreflexion (stark ausgezogene $\varkappa$-Achse)

Fig. 7

biete geteilt. Es wäre denkbar, daß die doppelt beobachtete Reflexion (642) im {110}-Azimut bei 170 und 188 Volt auf eine derartige Aufspaltung zurückzuführen wäre.

§ 8. Beziehung zu den Kontinuumstheorien der Röntgenreflexion. Auslöschungsgesetze

Unsere hier entwickelte Theorie der Elektronenbeugung an Kristallen steht in Beziehung zu den sogenannten „Kontinuumstheorien" der Röntgenreflexionen, welche die Fourierdarstellung der Elektronendichte (Zahl der Elektronen pro Volumeinheit) im Kristall:

$$\varrho^E(\mathfrak{r}) = \sum_g \varrho_g^E \, e^{2\pi i (\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \tag{74}$$

zur Berechnung der für die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen wichtigen *Atomformfaktoren* benutzen. W. H. Bragg[1])

1) W. H. Bragg, Phil. Trans. Roy. Soc. A. 215. S. 253. 1925.

hat zuerst gezeigt, daß der Koeffizient ϱ_h der Fourierdarstellung der Elektronendichte direkt den Atomformfaktor für die Röntgenreflexion $(h_1 h_2 h_3)$ angibt. Zum gleichen Ergebnis gelangte Wentzel[1]) durch wellenmechanische Methoden. Auf Grund dieser Tatsache ist von verschiedenen Autoren[2]) aus den gemessenen Intensitäten des Röntgenbildes die Verteilung der Elektronen in Kristallen, besonders in Alkalihalogeniden, empirisch bestimmt worden. Neuerdings haben James, Waller und Hartree[3]) festgestellt, daß die auf diese Weise empirisch bestimmte Elektronenverteilung in NaCl-Kristallen in guter Übereinstimmung ist mit der Verteilung, die Hartree[4]) nach einer von ihm entwickelten wellenmechanischen Methode theoretisch berechnet hat. Weiterhin ist eine dynamische Kontinuumstheorie der Röntgenreflexionen von Lohr[5]) und Schlapp[6]) ausgearbeitet worden.

Aus den Fourierkoeffizienten der Elektronendichte, die den Atomformfaktor bestimmen, kann nun direkt auf die für die Elektronenbeugung maßgebenden Fourierkoeffizienten des Potentials geschlossen werden. Wir haben gesetzt

$$U(\mathfrak{r}) = \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V(\mathfrak{r}) = \sum_g v_g e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \tag{7}$$

oder auch

$$V(\mathfrak{r}) = \sum V_g e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \text{ , wo } V_g = \frac{h^2}{8\pi^2 m e} v_g \text{ .} \tag{75}$$

Nun sind aber elektrostatisches Potential und Ladungsdichte verknüpft durch die bekannte Beziehung

$$\Delta V = 4\pi e (\varrho^E - \varrho^K), \tag{76}$$

wo ϱ^E und ϱ^K die räumliche Ladungsdichte der Elektronen und der Atomkerne bedeuten. Die Ladung ist dabei in Vielfachen des Elementarquantums auszudrücken. In einem Kristall

---

1) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**. S. 1. 1927.

2) U. a.: Duane, Proc. Nat. Acad. Sci. **11**. S. 489. 1925; Havighurst, ebenda S. 502, 507 und Phys. Rev. **29**. S. 1. 1927; James und Miss Firth, Proc. Roy. Soc. A. **117**. S. 62. 1927.

3) James, Waller und Hartree, Proc. Roy. Soc. A. **118**. S. 334. 1928.

4) Hartree, Cambridge Phil. Soc. Proc. **24**. S. 89, 111. 1928.

5) E. Lohr, Wiener Ber. **133**. S. 517. 1924; **135**. S. 655. 1926.

6) L. Schlapp, Phil. Mag. **1**. S. 1009. 1926.

lassen sich V, ϱ^E und ϱ^K in Fourierreihen entwickeln; der Fourierkoeffizient der Kernladung $\varrho_g{}^K$ berechnet sich dabei aus den Kernladungszahlen Z_i und den Koordinaten $\mathfrak{R}_i$ der Basisatome nach der Gleichung

$$\varrho_g{}^K = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])} \sum_i Z_i e^{-2\pi i (\mathfrak{R}_i \mathfrak{g})} .$$

Der Fourierkoeffizient ϱ_g soll, etwa durch Intensitätsmessung der Röntgenreflexion $(g_1 g_2 g_3)$, bekannt sein. Dann folgt für den entsprechenden Fourierkoeffizienten des Potentials einfach

$$V_g = \frac{e}{\pi g^2} (\varrho_g{}^K - \varrho_g{}^E) \tag{77}$$

g ist der Absolutbetrag des Vektors $\mathfrak{g}$ im reziproken Gitter.

Trotz der weitgehenden Analogie zwischen den Resultaten der dynamischen Theorie der Röntgenreflexionen und unserer Theorie der Elektronenbeugung und trotz der eben besprochenen Beziehung zwischen den fundamentalen Größen beider Vorgänge bestehen aber doch weitgehende Differenzen. Der Grund hierfür ist eigentlich nur ein quantitativer: Die Beeinflussung der Elektronenwellen durch die Kristallfelder ist bei gleicher Wellenlänge viel größer als diejenige der Röntgenstrahlen durch die „schwingenden Dipole" des Kristalls. Das zeigt sich schon im Brechungsindex, der bei Elektronen um einige Hundertstel, bei Röntgenstrahlen nur um Millionstel von der Einheit abweicht. Ebenso wie v_0 gegen K^2 in dem Ausdruck für den Brechungsindex

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}} = \sqrt{1 + \frac{v_0}{K^2}}$$

nicht zu vernachlässigen ist, spielen aber auch die übrigen Fourierkoeffizienten v_g eine Rolle gegenüber den Resonanznennern $\varkappa^2 - k_g{}^2$ der „schwachen" Strahlen. Das hat zur Folge, daß die de Brogliewellen des Feldes im Kristall, für welche die Resonanznenner *nicht* klein sind, trotzdem noch eine nicht zu vernachlässigende Intensität besitzen und auf die starken Strahlen zurückwirken können. Diese Rückwirkung drückt sich in den „dynamischen Potentialgrößen" V_{11}, V_{12}, V_{22} aus. Bei der Röntgeninterferenztheorie dagegen nimmt die Intensität der Wellen $\mathfrak{k}_g$ so rasch mit der Entfernung des entsprechenden reziproken Gitterpunktes von der Ausbreitungskugel ab, daß die Intensität der „schwachen Strahlen" ver-

schwindend klein wird, man braucht keine „Rückwirkung" zu berücksichtigen. Dasselbe tritt bei Elektronen sehr viel kleinerer Wellenlängen ein, also etwa in dem von G. P. Thomson untersuchten Bereich von $E = 15$ bis 60 kV entsprechend $\lambda = 0{,}1$ bis 0,05 ÅE. Die Summen in den Potentialgrößen verschwinden, und im Fall *eines* reflektierten Strahles wird $V_{11} = V_{22} = 0$ und $V_{12} = -v_h$.

Die „Rückwirkung" der schwachen Strahlen auf Primär- und Sekundärstrahl hat zunächst zur Folge, daß die Größe der selektiv reflektierbaren Wellenlänge nicht allein durch den Brechungsindex, sondern daneben noch durch sämtliche Fourierkoeffizienten des Potentials v_g bestimmt wird, d. h. durch den ganzen Potentialverlauf. Bei Röntgenstrahlen und bei Elektronen sehr großer Geschwindigkeit sind diese Größen bereits durch den Brechungsindex bestimmt.

Mit der Rückwirkung in loserem Zusammenhang steht das geringe Auflösungsvermögen und große Reflexionsvermögen des Kristalls für de Brogliewellen.

Ferner werden für Elektronen die Ausdrücke für das integrale Reflexionsvermögen einer Netzebene $(h_1 h_2 h_3)$, d. h. für die reflektierte Intensität bei Bombardierung mit Elektronen eines größeren Geschwindigkeits*bereichs*, erheblich komplizierter. Wir fanden für diese Intensität in § 6

$$(62)\quad \int S_2\, dK = \frac{\pi S_0 V_{12} \sqrt{\cos\vartheta}}{\varkappa(1+\cos\vartheta)} = \frac{\pi S_0 \sqrt{\cos\vartheta}}{\varkappa(1+\cos\vartheta)} \left(\sum_g \frac{v_g v_{h-g}}{\varkappa^2 - k_g^2} - v_h \right).$$

Hier geht also wieder die „Rückwirkung" der schwachen Strahlen ein. Bei Röntgenstrahlen ist, wie oben erwähnt, das „integrale Reflexionsvermögen" einfach proportional $\varrho_h{}^E$. Dasselbe gilt wieder für sehr schnelle Elektronen: V_{12} wird dort gleich $-v_h$.

Auch die Auslöschungsgesetze stimmen unter Umständen für Elektronen- und Röntgenstrahlbeugung nicht mehr überein. Die Röntgenreflexion $(h_1 h_2 h_3)$ ist bekanntlich ausgelöscht, wenn der entsprechende Punkt des reziproken Gitters das Gewicht Null hat (Ewald IV), d. h. wenn

$$\varrho_h{}^E = \varrho_h{}^K = v_h = 0$$

ist. Dann kann natürlich auch die Elektronenwelle ψ_h *direkt*

nicht mehr mit der Primärwelle in Beziehung treten. Denn in der dynamischen Gleichung

$$\psi_h (\varkappa^2 - k_h^2) = - \sum \psi_g v_{h-g}$$

ist die Amplitude ψ_0 der Primärwelle mit dem Faktor v_h behaftet. Doch kann es unter bestimmten Umständen vorkommen, daß in der Summe auf der rechten Seite eine nichtverschwindende Amplitude ψ_g mit einem von Null verschiedenen Koeffizienten v_{h-g} auftritt, und daß dadurch ψ_h mittelbar von endlicher Größe wird. Der Elektronenreflex $(h_1 h_2 h_3)$ wird *auch bei verschwindendem Fourierkoeffizient* v_h dann *nicht ausgelöscht* sein, *wenn* zwei Koeffizienten v_g *und* v_{h-g} *gleichzeitig von Null verschieden* sind.

Für die allereinfachsten Strukturen kann eine solche Durchbrechung der Auslöschungsgesetze allerdings nicht in Frage kommen. Beim einseitig flächenzentrierten Gitter z. B. sind Röntgenreflexionen ausgelöscht, wenn $h_1 + h_2$ ungerade ist. Also muß, damit $v_g \neq 0$ ist, $g_1 + g_2 \equiv 0 \pmod 2$, und damit $v_{h-g} \neq 0$ ist, $(h-g)_1 + (h-g)_2 \equiv 0 \pmod 2$ sein. Daraus folgt aber $h_1 + h_2 \equiv 0 \pmod 2$, mithin $v_h \neq 0$. Hier kann also durch die „Rückwirkung" schwacher Strahlen keine Elektronenreflexion auftreten, wenn die entsprechende Röntgenreflexion ausgelöscht ist. Dasselbe gilt z. B. für das allseitig flächenzentrierte und für das raumzentrierte Gitter.

Ist dagegen für Röntgenstrahlen dann *Auslöschung* beobachtet, *wenn* ein bestimmter *Index* oder eine Indexsumme (oder Differenz) *durch* eine *gewisse Zahl* p *teilbar* ist, so wird dies Auslöschungsgesetz für Elektronenbeugung im allgemeinen *durchbrochen*. Es sei z. B. $(h_1 h_2 h_3)$ ausgelöscht, wenn

$$h_1 \equiv r\, p \pmod{n\, p},$$

wo p eine ganze Zahl > 1 bedeutet, und r eine oder mehrere Zahlen in der Reihe 0,1 . . . n-1 durchlaufen kann.[1]) Dagegen sei

$$h_1 \not\equiv 0 \pmod p$$

---

1) Die beiden anderen Indizes h_2 und h_3 können dabei noch ziemlich beliebigen Bedingungen unterworfen sein, die hier nicht interessieren. Genau dasselbe gilt natürlich, wenn z. B. das Auslöschungsgesetz

$$h_1 + h_2 \equiv r\, p \pmod{n\, p}$$

lautet usw.

— unter denselben Bedingungen für h_2, h_3 — nicht ausgelöscht. Dann ist stets

$$v_g \neq 0, \quad \text{wenn} \quad g_1 \not\equiv 0 \pmod{r},$$
$$v_{h-g} \neq 0, \quad \text{wenn} \quad (h-g)_1 \not\equiv 0 \pmod{p},$$

also etwa

$$(h-g)_1 \equiv r\,p - g_1 \pmod{n\,p}.$$

Die Elektronenreflexion h tritt demnach auf, obwohl $h_1 \equiv r\,p \pmod{n\,p}$, also $v_h = 0$ ist.

Ein Beispiel hierfür ist z. B. Diamant. Dort sind ausgelöscht

1. alle Reflexe mit „gemischten" (geraden und ungeraden) Indizes,

2. alle Reflexe, für die $h_1 + h_2 + h_3 \equiv 2 \pmod 4$.

Das zweite Gesetz ist für Elektronen durchbrochen, denn es ist z. B.

$$v_g \neq 0, \quad \text{wenn} \quad g_1 + g_2 + g_3 \equiv 1 \pmod 4$$

und

$$v_{h-g} \neq 0, \quad \text{wenn} \quad (h-g)_1 + (h-g)_2 + (h-g)_3 \equiv 1 \pmod 4.$$

ψ_h tritt demnach auf, auch wenn $h_1 + h_2 + h_3 \equiv 2 \pmod 4$.[1])

Auch SiC (Karborund II) verhält sich ähnlich. Hier ist die Röntgenbeugung $h_1 - h_2 \equiv 0 \pmod 3$ ausgelöscht [falls nicht $h_3 \equiv 0 \pmod 6$, was aber belanglos ist]. Auch diese Auslöschung findet bei der Elektronenbeugung nicht mehr statt.

Dagegen bleiben alle Auslöschungsgesetze

$$h_1 \not\equiv 0 \pmod p$$

und ähnliche bestehen. Denn hier sind v_g und v_{h-g} nur endlich, wenn g_1, $(h-g)_1$ und folglich auch h_1 durch p teilbar sind. Es können in diesem Fall nur Elektroneninterferenzstrahlen entstehen, wenn $v_h \neq 0$ ist, d. h. wenn sie auch schon direkt aus dem Primärstrahl entstehen.

Für große Elektronengeschwindigkeiten kommt die „mittelbare Reflexion" infolge der Rückwirkung der schwachen

1) Es ist nicht undenkbar, daß genau die entsprechende Erscheinung für die nicht vollkommene Auslöschung des Röntgenreflexes (222) beim Diamant mit verantwortlich ist. Da Diamant ein Idealkristall ist, mag der kleine Einfluß der „schwachen" Strahlen z. B. (111) (111) usw. genügen, um die Reflexion (222) „mittelbar" hervorzurufen.

Strahlen natürlich nicht mehr in Frage. Für kleine Geschwindigkeiten kann sie wohl beobachtet werden, falls sich ein leitender Kristall mit passender Struktur findet. Allerdings werden durch die unelastischen Stöße alle Sekundärstrahlen ψ_g stark geschwächt und diese Schwächung tritt bei den „mittelbar reflektierten" Strahlen zweimal ein, da sie (nach der Braggschen Auffassung) als durch zweimalige Netzebenenreflexion des Primärstrahles entstanden gedacht werden müssen. Ihre Intensität wird deshalb in praxi erheblich geringer sein, als die der direkt reflektierten Strahlen, obwohl sie nach der hier entwickelten Theorie von etwa der gleichen Intensität sein müßten wie diese.

§ 9. Symmetrische Reflexion. Koordinatentransformation

In den Versuchen von Davisson und Germer trifft der Primärstrahl senkrecht auf eine Oktaederfläche des kubisch-flächenzentrierten Nickelkristalls auf, d. h. in Richtung einer *dreizähligen Achse*. Außerdem sind durch dieselbe Kristallnormale sowie durch die Höhen der gleichseitigen Dreiecke, welche durch die in der Oktaederfläche liegenden Atome gebildet werden, drei um 60^0 gegeneinander gedrehte Spiegelebenen bestimmt. Infolge dieser Symmetrieeigenschaften des Kristalls bezüglich des Primärstrahls treten in den Versuchen reflektierte Strahlen jeweils nicht in einer, sondern in *drei* oder *sechs* zueinander symmetrischen Richtungen auf.

Drei symmetrische Reflexionsrichtungen kommen bei den Reflexionen im (111)- und (100)-Azimut in Frage. Sie gehen durch Drehung um 120^0 um den Primärstrahl als Achse auseinander hervor. Die Strahlen verlaufen in diesem Fall in den genannten *Spiegelebenen*. In allen übrigen Azimuten treten stets *sechs* Strahlen gleichzeitig auf, von denen je drei durch Drehung um Vielfache von 120^0 auseinander hervorgehen, während man das eine Tripel aus dem anderen durch Spiegelung an einer der Spiegelebenen erhält. Die von Davisson und Germer außer im (111)- und (100)-Azimut allein beobachtete Reflexion im (110)-Azimut ist dadurch ausgezeichnet, daß alle Strahlen *senkrecht* zu je einer Spiegelebene verlaufen, infolgedessen gehen alle sechs symmetrischen Strahlen durch Drehungen um Vielfache von 60^0 um den Primärstrahl ineinander über.

Die anschaulich klare Tatsache der Reflexion in mehreren symmetrischen Richtungen für den Fall, daß der Primärstrahl

längs einer Symmetrieachse einfällt, läßt sich auch rechnerisch nach der hier entwickelten Theorie verstehen. Man benutzt dazu die Tatsache, daß

$$U(\mathfrak{r}) = \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{g}} v_{\mathfrak{g}} e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \tag{7}$$

in sich selbst übergeht, wenn der Ortsvektor $\mathfrak{r}$ um eine n-zählige Drehachse um den Winkel $2\pi/n$ gedreht wird. Dann müssen nämlich die beiden Koeffizienten $v_{\mathfrak{g}}$ und $v_{\mathfrak{h}}$ gleich sein, falls $\mathfrak{g}$ aus $\mathfrak{h}$ durch eine Drehung um die entsprechende Symmetrieachse des reziproken Gitters, gleichfalls um $2\pi/n$ oder ein Vielfaches davon, hervorgeht. Ebenso involviert eine Symmetrieebene die Gleichheit je zweier Koeffizienten $v_{\mathfrak{g}}$ und $v_{\mathfrak{h}}$, wenn der Vektor $\mathfrak{g}$ in $\mathfrak{h}$ durch Spiegelung an der Symmetrieebene (im reziproken Gitter) übergeführt wird.

Auf Grund dieser Symmetrieeigenschaften der Fourierkoeffizienten läßt sich leicht zeigen, daß die dynamischen Potentialgrößen für alle symmetrisch reflektierten Strahlen gleich sind. In der Ableitung der Gleichungen (36) des § 4 müssen wir, statt wie dort nur zwei, nunmehr die $n+1$-Amplituden

$$c_1,\ c_2{}^1,\ c_2{}^2\ \ldots\ c_2{}^n$$

des Primär- und der n-Sekundärstrahlen als groß annehmen. Dann erhalten wir für die Amplitude eines schwachen Strahls aus den dynamischen Gleichungen (13) statt des Ausdrucks (35) jetzt:

$$\psi_{\mathfrak{g}} = -\frac{c_1 v_{\mathfrak{g}} + \sum_i c_2{}^i v_{\mathfrak{g}-\mathfrak{h}_i}}{\varkappa^2 - k_{\mathfrak{g}}{}^2} \tag{35a}$$

und wenn wir das in die dynamischen Gleichungen für Primärstrahl und Sekundärstrahlen

$$c_1(\varkappa^2 - k_0{}^2) = -\sum \psi_{\mathfrak{g}} v_{-\mathfrak{g}}$$
$$c_2{}^i(\varkappa^2 - k_{\mathfrak{h}}{}^{i\,2}) = -\sum \psi_{\mathfrak{g}} v_{\mathfrak{h}}{}^i{}_{-\mathfrak{g}}$$

einsetzen, so kommt

$$\left\{\begin{array}{l} c_1(2\varkappa\varepsilon_1 - V_{11}) - \sum_{i=1}^{n} c_2{}^i V_{12}^i = 0 \\ -c_1 V_{12}^i + c_2{}^i 2\varkappa\varepsilon_2{}^i - \sum_{j=1}^{n} V_{22}^{ij} c_j = 0 \quad \text{für alle } i\,(1,2,\ldots n). \end{array}\right. \tag{36b}$$

Hier bedeutet — unter der Voraussetzung eines Symmetriezentrums —

$$(37\,b)\quad \begin{cases} V_{11} = \sum \frac{v_g^2}{\varkappa^2 - k_g^2} \\ V_{12}^{i} = \sum \frac{v_g v_{h^i - g}}{\varkappa^2 - k_g^2} - v_{h^i} \\ V_{22}^{ij} = \sum \frac{v_{g-h^i}\, v_{g-h^j}}{2\varkappa^2 - k_g^2} - v_{h^i - h^j} \qquad \text{für } i \neq j \\ V_{22}^{ii} = \sum \frac{v_{g-h^i}}{\varkappa^2 - k_g^2} \end{cases}$$

Es folgt dann aus der Symmetrie des Problems und läßt sich auch rechnerisch nachweisen, daß $V_{12}{}^i$ wie auch $\sum_j V_{22}{}^{ij}$ für alle i gleich sind. Die Sekundärwellen haben alle die gleiche Amplitude. Setzen wir noch

$$(78)\quad \begin{cases} \varepsilon_2 = \varepsilon_2{}^i \qquad\qquad c = c_2{}^i \sqrt{n} \\ V_{12} = V_{12}{}^i \sqrt{n} \quad V_{22} = \sum_{j=1}^{n} V_{22}{}^{ij} \end{cases}$$

so gehen die Gleichungen (36b) genau in die Gleichungen

$$(36)\quad \begin{cases} c_1 (2\varkappa\, \varepsilon_1 - V_{11}) - c_2\, V_{12} = 0 \\ -\, c_1\, V_{12} + c_2 (2\varkappa\, \varepsilon_2 - V_{22}) = 0 \end{cases}$$

über, wie wir sie früher für *einen* reflektierten Strahl abgeleitet haben.[1]) Alle dort über die Dispersionsgleichung usw. an-

1) Die entsprechenden Überlegungen gelten *nicht* mehr, wenn zufällig für zwei reflektierte Strahlen gleichzeitig die Laueschen Gleichungen erfüllt sind. Hierher gehören z. B. die Reflexionen dritter Ordnung in den Azimuten {111} und {100}, die nach der elementaren Beugungstheorie immer paarweise bei der gleichen Wellenlänge auftreten sollten, jedoch bei Elektronen bei verschiedenen Wellenlängen beobachtet sind (Davisson und Germer II, S. 733). Dort sind die Potentialgrößen V_{12} und V_{22} verschieden. Das zeigt folgendes Beispiel: Die Reflexionen $\mathfrak{h}' = (660)$ und $\mathfrak{h}'' = (822)$ sollen gleichzeitig auftreten. Es ist auch $v_{h'} = v_{h''}$, da die Absolutwerte von h, welche bei kugelsymmetrischen Atomen allein die Koeffizienten v_h bestimmen (§ 11), beidemal gleich

$$\sqrt{\frac{36}{a^2} + \frac{36}{a^2}} = \sqrt{\frac{64}{a^2} + \frac{4}{a^2} + \frac{4}{a^2}} = \frac{1}{a}\sqrt{72}$$

sind. Doch ist z. B. für $\mathfrak{g} = (911)$

$\mathfrak{h}_1' - \mathfrak{g} = (6-9,\ 6-1,\ 0-1) = (\bar{3}51)$ $\quad \mathfrak{h}_2' - \mathfrak{g} = (5\bar{3}1)$ $\quad \mathfrak{h}_3' - \mathfrak{g} = (559)$

$\mathfrak{h}_1'' - \mathfrak{g} = (\bar{1}11)$ $\quad \mathfrak{h}_2'' - \mathfrak{g} = (7\bar{7}1)$ $\quad \mathfrak{h}_3'' - \mathfrak{g} = (71\bar{7})$

gestellten Betrachtungen bleiben also dieselben, auch die Intensität aller reflektierten Strahlen zusammen bleibt dieselbe wie früher, während auf jeden einzelnen nach (78) natürlich nur mehr $1/n$ der gesamten reflektierten Intensität kommt. Wesentlich verändert werden nur die Ausdrücke für die dynamischen Potentialgrößen, die wir symmetrisch schreiben:

$$V_{11} = \sum_g \frac{v_g}{\varkappa^2 - k_g^2}$$

$$V_{12} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_g \frac{v_g \sum_{i=1}^{n} v_{h^i - g}}{\varkappa^2 - k_g^2} - \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^{n} v_{h^i} \tag{79}$$

$$V_{22} = \frac{1}{n} \sum_g \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} v_{h^i - g}\right)^2}{\varkappa^2 - k_g^2} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} v_{h^i - h^j}.$$

Der Strich bedeutet, daß $i = j$ (v_0) anzunehmen ist.

Wir können jetzt die dynamischen Potentialgrößen im Spezialfall der Versuche von Davisson und Germer berechnen, müssen aber dazu beachten, daß die kubischen Achsen des Nickelkristalls[1]) unter gleichen Winkeln gegen die (111)-Oberfläche des Kristalls aus diesem heraus gerichtet sind. Die symmetrisch reflektierten Strahlen gehen dann jeweils durch Permutation der drei Reflexionsindizes auseinander hervor. Dabei ergeben sich im allgemeinen 6 symmetrisch reflektierte Strahlen; nur wenn die Reflexion im (100)- oder (111)-Azimut erfolgt, werden 2 Reflexionsindizes gleich und man erhält durch Permutation nur 3 reflektierte Strahlen (vgl. Anfang dieses Paragraphen). Die Primärwelle ist in den Kristall senkrecht hineingerichtet, ihr Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_0$ hat deshalb nach jeder Achse die Komponente $-\frac{\mathfrak{k}_0}{\sqrt{3}}$. Für den Fall exakter Erfüllung der Laueschen Gleichungen bekommt man daher für die Resonanznenner (vgl. § 7, Gl. 70)

Man entnimmt aus Tabelle 3 (§ 10, S. 123)

$$\sum v_{h^{i'} - g} = 2 \cdot 0{,}80 + 0{,}24 = 1{,}84,$$
$$\sum v_{h^{i''} - g} = 3{,}57 + 2 \cdot 0{,}30 = 4{,}17.$$

Die Potentialgrößen V_{12} und V_{22} sind für die beiden reflektierten Strahlen verschieden. Es ist daher verständlich, daß die beiden Beugungsstrahlen für Elektronen nicht mehr zusammenfallen.

1) In der ersten vorläufigen Mitteilung (Naturwissenschaften **15**. S. 787. 1927) benutzte ich andere Koordinaten.

$$(80)\quad \begin{cases} -4\pi(\mathfrak{g}, \mathfrak{C}_0 + \pi\mathfrak{g}) = \dfrac{4\pi}{a\sqrt{3}}\varkappa_0(g_1+g_2+g_3) \\ -\dfrac{4\pi^2}{a^2}(g_1^2+g_2^2+g_3^2)\ . \end{cases}$$

Hier ist a die Seite des Elementarkubus, und $\varkappa_0$ wird dadurch bestimmt, daß für den Sekundärstrahl der Resonanzfehler verschwindet

$$\frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\varkappa_0(h_1+h_2+h_3) = \frac{4\pi^2}{a^2}(h_1^2+h_2^2+h_3^2)\ .$$

Also gilt:

$$(80\,a)\qquad \varkappa_0 = \frac{\pi\sqrt{3}}{a}\frac{h_1^2+h_2^2+h_3^2}{h_1+h_2+h_3}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (6) des ersten Paragraphen. Wir führen noch die Abkürzungen ein:

$$(81)\quad \begin{cases} G^2 = g_1^2+g_2^2+g_2^2 \\ \bar{g} = g_1+g_2+g_2 \\ \varkappa = \dfrac{h_1^2+h_2^2+h_3^2}{h_1+h_2+h_3} = \dfrac{H^2}{h} \\ \bar{v}_{g-h} = \text{Summe aller } v_{g-h}, \text{ die durch Permutation} \end{cases}$$

der drei Komponenten von g untereinander entstehen.

Dann ist

$$(82)\quad \begin{cases} \sigma_{11} = \dfrac{a^3}{16\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{v_g^2(3\varkappa-2\bar{g})}{(\varkappa\bar{g}-G^2)^2} \\ \sigma_{12} = \dfrac{a^3\sqrt{n}}{16\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{v_g\bar{v}_{h-g}(3\varkappa-2\bar{g})}{(\varkappa\bar{g}-G^2)^2} \\ \sigma_{22} = \dfrac{a^3 n}{16\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{(\bar{v}_{h-g})^2(3\varkappa-2\bar{g})}{(\varkappa\bar{g}-G^2)^2} \\ \tau_{11} = \dfrac{a^2}{8\pi^2}\sum_g \dfrac{v_g^2}{\varkappa\bar{g}-G^2} - \dfrac{\zeta}{1+\cos\vartheta}\dfrac{a^3}{8\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{v_g^2\bar{g}}{(\varkappa\bar{g}-G^2)^2} \\ \tau_{12} = -\dfrac{\sqrt{n}}{2}v_h + \dfrac{a^3\sqrt{n}}{8\pi^2}\sum_g \dfrac{v_g\bar{v}_{h-g}}{\varkappa\bar{g}-G^2} \\ \qquad\qquad - \dfrac{\zeta}{1+\cos\vartheta}\dfrac{a^3\sqrt{n}}{8\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{v_g\bar{v}_{h-g}\bar{g}}{(\varkappa\bar{g}-G^2)^2} \\ \tau_{22} = -\sum_{i=2}^{n} v_{h^i-h^i} + \dfrac{a^2 n}{8\pi^2}\sum_g \dfrac{\bar{v}_{h-g^2}}{\varkappa\bar{g}-G^2} \\ \qquad\qquad - \zeta\left(\dfrac{1}{1+\cos\vartheta}\dfrac{a^3 n}{8\pi^3\sqrt{3}}\sum_g \dfrac{\bar{v}_{h-g^2}\bar{g}}{(\varkappa\bar{g}-G^2)^2} + \varkappa\right). \end{cases}$$

§ 10. Berechnung und Diskussion der Austrittsarbeit

Wir haben die Theorie der Kristallbeugung von Elektronen bis hierher entwickelt, ohne die numerische *Größe* der zu erwartenden Effekte angeben zu können. Wir sind dabei von der rein wellenkinematischen Theorie des § 1 zu einer dynamischen Theorie vorgeschritten und haben gesehen, daß das *mittlere Potential* V_0 im Kristall verantwortlich ist dafür, daß der Kristall einen *Brechungsindex* für de Brogliewellen

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}}$$

besitzt, der Potential*verlauf* dagegen alle feineren Erscheinungen verursacht. Wir wollen nunmehr das Versäumte nachholen, und auf Grund einer wellenmechanischen Vorstellung von den Feldern der Kristallatome zunächst zu einer Abschätzung des mittleren Potentials V_0, späterhin auch zu einer Bestimmung der höheren Fourierkoeffizienten V_h des Potentials gelangen.

Das *mittlere Potential* V_0 ist das absolute Glied der Fourierentwicklung des elektrostatischen Potentials V im Kristall[1]) und berechnet sich als Raumintegral über das an jedem Punkt der Elementarzelle des Kristalls herrschende Potential $V(\mathfrak{r})$, dividiert durch das Volumen der Elementarzelle:

$$V_0 = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])} \int_{\text{El.-Z.}} V(\mathfrak{r})\, d\tau\,. \tag{83}$$

Zu dem Potential im Aufpunkt $\mathfrak{r}$ trägt — zum mindesten bei neutralen Atomen, mit denen wir es zu tun haben — den allergrößten Teil diejenige Elementarzelle bei, in welcher der Aufpunkt $\mathfrak{r}$ liegt. Trotzdem wollen wir der Allgemeinheit wegen auch die Beiträge der übrigen Elementarzellen auf das Potential der von uns betrachteten mit berücksichtigen. Nun sind alle Elementarzellen gleich gebaut. Bezeichnen wir also die von uns betrachtete Elementarzelle mit 0, und alle anderen Zellen durch die Verschiebung $\mathfrak{P}$, durch welche sie aus der Zelle 0 hervorgehen, so ist klar, daß die Ladungsverteilung der Zelle 0 in der Zelle $\mathfrak{P}$ genau das gleiche Potential erzeugt wie die Zelle $-\mathfrak{P}$ in der Zelle 0. Wir können also die Integration

1) Die Fourierentwicklung von V unterscheidet sich von unserer Entwicklung (7) durch den Faktor $\frac{h^2}{8\pi^2 m e}$.

über das von *sämtlichen* Atomen des Kristalls auf *eine* Elementarzelle ausgeübte Potential *ersetzen* durch eine Integration über das von den Atomen *einer* Elementarzelle im *ganzen* Kristall erzeugte Potential. D. h. wir berücksichtigen den Einfluß aller Kristallatome, indem wir zur Berechnung des Potentials $V(\mathfrak{r})$ nur die Atome einer Elementarzelle heranziehen, und dafür $V(\mathfrak{r})$ über den unendlichen Raum integrieren. Besteht der Kristall aus neutralen Atomen, so kann man dieses Integral wieder als Summe der Integrale über die von den Einzelatomen herrührenden Potentiale auffassen[1]):

$$V_0 = \sum_i \int_0^\infty V_i(\mathfrak{r})\, d\tau .$$

Darin bedeutet $V_i(\mathfrak{r})$ das Potential, das vom $i$ten Atom der Basis auf einen Aufpunkt ausgeübt wird, dessen Ortsvektor, bezogen auf den Kern ebendieses Atoms, $\mathfrak{r}$ ist.

Wir haben bereits in § 1 aus der Überlegung heraus, daß der Metallkristall nicht an Elektronen verarmen darf, $V_0 > 0$ gefordert. Nun sehen wir den theoretischen Grund hierfür ein: Für das Feld an einem Punkt $\mathfrak{r}$, der im Innern der Ladungswolke eines neutralen Atoms[2]) liegt, scheiden alle die Elektronen aus, die sich außerhalb einer Kugel um den Kern mit dem Radius $r = |\mathfrak{r}|$ befinden. Der für das Feld bestimmende Atom*rest* ist dann stets positiv geladen, weil der Atomkern durch den innerhalb der Kugel r befindlichen *Teil* der Elektronenwolke nicht vollständig neutralisiert wird. Ein nach außen hin elektrisch neutrales Atom verhält sich bezüglich des elektrischen Feldes in einem Aufpunkt in seinem Innern wie eine im Kern konzentrierte Punktladung, deren Betrag mit zunehmender Entfernung des Aufpunktes vom Kern abnimmt, jedoch stets positiv bleibt. Das elektrostatische Potential im Innern eines neutralen Atoms, und ebenso das mittlere Potential V_0 in einem aus neutralen Atomen zusammengesetzten Kristall ist demnach stets positiv, in Übereinstimmung mit unserer früheren Überlegung.

1) Für *Ionen* konvergieren die Raumintegrale über die Potentiale der einzelnen Ionen nicht mehr, sondern nur noch das Integral über das von der ganzen — neutralen — Elementarzelle herrührende Potential.

2) Die folgenden Überlegungen beziehen sich streng genommen nur auf kugelsymmetrische Atome (vgl. die vereinfachenden Annahmen weiter unten), wenn man weit genug ins Innere geht, gelten sie natürlich allgemein, so daß die Folgerung für V_0 wohl für jeden Kristall aus neutralen Atomen besteht.

Um das mittlere Potential V_0 in einem Kristall wirklich zu berechnen, müssen wir nun ziemlich weitgehende Idealisierungen vornehmen:

1. Wir nehmen die einzelnen Atome des Kristalls als *kugelsymmetrisch* an, wie wir dies bereits eben in unseren qualitativen Betrachtungen getan haben. Für die abgeschlossenen Schalen freier[1]) Atome gilt diese Annahme nach Unsöld[2]) exakt, und sie wird für die inneren, fest gebundenen Elektronen auch noch unter der Einwirkung der (nicht kugelsymmetrischen) Felder der übrigen Kristallatome sehr weitgehend sich an die wirklichen Verhältnisse anschließen. Die äußeren Elektronen werden durch diese Felder sicher stärker deformiert, doch wird man wegen des raschen Abfalls der Felder neutraler Atome besonders bei sehr symmetrischen Kristallen auch hier noch die Annahme kugelsymmetrischer Verteilung rechtfertigen können.

2. Wir setzen für die Elektronen *Wasserstoffeigenfunktionen* voraus. Den innerhalb einer bestimmten abgeschlossenen Elektronenschale befindlichen Rumpfelektronen tragen wir dabei durch *Abschirmungszahlen* Rechnung, die wir aus der Arbeit von L. Pauling[3]) „Electron distribution in many electron atoms" entnehmen. Die Benutzung einer kontinuierlichen Verteilung der Elektronen über das Atom hat nicht die Mängel, die der Methode der Vereinigung der Ladung jeder abgeschlossenen Schale auf einer Kugelschale von passend gewähltem Radius anhaften (ganz unübersichtliche Werte der Fourierkoeffizienten, die außerordentlich empfindlich sind gegen die Wahl der Radien der Kugelschalen). Doch entspricht die Verteilung der Elektronen gerade nach *Wasserstoff*eigenfunktionen sicher nicht den wahren Verhältnissen in komplizierteren Atomen, weil sie voraussetzt, daß das Elektron sich im Potentialfeld einer Punktladung bewegt, d. h. daß die „effektive Kernladung" durch das ganze Gebiet hindurch, über das sich die Ladung des Elektrons verteilt, eine Konstante ist. In Wirklichkeit nimmt die „effektive Kernladung" aber vom Kern nach außen dauernd stark ab. Deshalb können wir hier auch nur

---

1) Es kommt darauf an, daß das *Feld*, dem die Elektronen unterliegen, ein *Zentralfeld* ist.

2) A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**. S. 355. 1927.

3) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. **114**, S. 181. 1927.

eine ungefähre Abschätzung des mittleren Potentials V_0 erwarten.[1])

3. Mangels einer genaueren Kenntnis der Verteilung der nicht an die einzelnen Atome gebundenen *Leitungselektronen* nehmen wir diese als gleichmäßig über den ganzen Kristall verteilt an. Jedem Atom rechnen wir so viele Leitungselektronen zu, daß sie mit den gebundenen Elektronen zusammen die Kernladung neutralisieren. Dabei setzen wir noch statt des Parallelepipeds, das wir als „Gebiet eines einzelnen Atoms" abgrenzen können, die volumgleiche Kugel, und behandeln die zu dem Atom zu zählenden Leitungselektronen als gleichmäßig über diese Kugel verteilt.

Wir benutzen zunächst die Annahme 1 (kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen um den Kern) ohne vorerst auf die näheren Einzelheiten dieser Verteilung einzugehen. Ist $\varrho(r)\, r^2\, dr$ die in einer Kugelschale vom Radius r enthaltene Elektronenzahl, und Z die Kernladung, so gilt nach bekannten Formeln der Elektrostatik für das Potential im Abstand R vom Kern:

$$V(R) = \frac{Ze}{R} - \frac{e}{R}\int_0^R \varrho(r) r^2\, dr - e\int_R^\infty \frac{\varrho(r) r^2\, dr}{r}.$$

Nun soll das Atom als Ganzes neutral, d. h. die gesamte Elektronen- gleich der Kernladung sein:

$$\int_0^\infty \varrho(r) r^2\, dr = Z.$$

Damit wird

$$V(R) = e\int_R^\infty \varrho(r) r^2\, dr \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right). \tag{84}$$

Wenn nun der Kristall aus lauter gleichen Atomen besteht, von denen ν in der Elementarzelle enthalten sind, so wird aus der Formel (83a) für das mittlere Potential mit Rücksicht auf die kugelsymmetrische Potentialverteilung:

---

1) Ich hoffe, demnächst über genauere Berechnungen des mittleren Potentials nach einer von Hartree (Cambridge Phil. Soc. Proc. **24**. S. 89) (111) entwickelten Methode berichten zu können, welche zur Berechnung der Elektronenverteilung das wirkliche, durch das Zusammenwirken von Kern- und Elektronenladung entstehende Feld berücksichtigt.

(83b) $$V_0 = \frac{\nu}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])} \int_0^\infty 4\pi R^2 V(R)\, dR.$$

Dabei bedeutet $\frac{\nu}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])}$ die Anzahl N der Atome pro Volumeinheit. Wenn wir nun mit dem Ausdruck (84) für das Potential in (83b) eingehen:

$$V_0 = 4\pi N \left[\int_0^\infty R\, dR \int_R^\infty \varrho(r) r^2\, dr - \int_0^\infty R^2\, dR \int_R^\infty \varrho(r)\, r\, dr \right],$$

so können wir die Integrationsvariablen vertauschen:

$$V_0 = 4\pi N \left[\int_0^\infty \varrho(r) r^2\, dr \int_0^r R\, dR - \int_0^\infty \varrho(r) r\, dr \int_0^r R^2\, dR \right]$$

und erhalten als Resultat:

(85) $$V_0 = \frac{2\pi}{3} N \int_0^\infty \varrho(r) r^4\, dr.$$

Da $\varrho(r)\, r^2\, dr$ die Zahl der Elektronen im Abstand r vom Kern ist, so stellt das mittlere Potential V_0 etwas Ähnliches wie das *Trägheitsmoment* der Elektronen des Atoms dar.

Nun setzen wir die tatsächliche Elektronendichte $\varrho(r)/4\pi$ im Atom ein. Sie ist gleich der Summe der Dichten, welche die einzelnen Elektronen im Abstand r vom Kern haben. Das Integral (85) läßt sich also als Summe gleichgebauter Integrale über die Dichten der einzelnen Elektronen berechnen. Für ein Elektron mit der Hauptquantenzahl n und der Azimutalquantenzahl l ist nun aber die 4π-fache Dichte einfach gegeben durch das Quadrat des von r abhängigen Teils der Schrödingerschen Wasserstoffeigenfunktion:

$$\varrho_{nl}(r) = X_{nl}^2 = C_{nl} e^{-\xi} \xi^{2l} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2.$$

Hier ist

$$\xi = \frac{2 r z}{n a_0}$$

und

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

der Radius der „innersten Bahn" des Bohrschen Wasserstoffmodells. Um den Beitrag des n, l-Elektrons zum mittleren Potential V_0,

$$V_0^{nl} = \frac{2\pi}{3} N \int_0^\infty \varrho_{nl} r^4\, dr$$

zu berechnen, bedienen wir uns der von Waller[1]) für die Auswertung derartiger Integrale gegebenen Methode, die auf der Darstellung der Laguerreschen Polynome $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ durch eine *erzeugende Funktion* beruht:

$$\sum \frac{L_p{}^r(\xi)}{p!}\, t^p = (-1)^r \frac{t^r}{(1-t)^{r+1}}\, e^{-\frac{\xi t}{1-t}}. \tag{86}$$

Zwei derartige Darstellungen multipliziert und integriert ergeben mit $r = 2l+1$

$$\begin{cases} \displaystyle\sum \frac{t^{p_1} u^{p_2}}{p_1!\, p_2!} \int_0^\infty \xi^{s+2l+2} e^{-\xi} L_{p_1}^{2l+1}(\xi)\, L_{p_2}^{2l+1}(\xi)\, d\xi \\ \quad = \dfrac{(u\,t)^{2l+1}}{[(1-u)(1-t)]^{2l+2}} \displaystyle\int_0^\infty \xi^{s+2l+2} e^{-\xi \frac{1-u\,t}{(1-u)(1-t)}}\, d\xi \\ \quad = (s+2l+2)!\, \dfrac{[(1-u)(1-t)]^{s+1}}{(1-u\,t)^{2l+s+3}} (u\,t)^{2l+1}. \end{cases} \tag{86a}$$

Das Integral

$$\int \xi^{s+2l+2} e^{-\xi} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2\, d\xi$$

ist demnach gleich dem Faktor von $(u\,t)^{n-l-1}$ in der Entwicklung des Ausdrucks

$$(n+l)!^2 (s+2l+2)! \frac{[(1-u)(1-t)]^{s+1}}{(1-u\,t)^{s+2l+3}}.$$

Hieraus erhält Waller für $s=0$ die *Normierungsfaktoren* für die Schrödingerschen Eigenfunktionen

$$C_{nl}{}^2 = \left(\frac{2z}{n\,a_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3 \cdot 2n}.$$

Für unseren Ausdruck (85a) bekommen wir mit $s=2$:

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{3} N \int_0^\infty r^4 \varrho(r)\, dr &= \frac{2\pi}{3} N \left(\frac{n\,a_0}{2z}\right)^2 \frac{1}{2n} \\ &\quad \cdot \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3} \int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{2l+4} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2\, d\xi \\ &= \frac{\pi N}{3n} \left(\frac{n\,a_0}{2z}\right)^2 \frac{(n-l-1)!\,(2l+4)!}{(n+l)!} P_{nl}, \end{aligned}$$

worin P_{nl} der Koeffizient von $(u\,t)^{n-l-1}$ in der Entwicklung

1) I. Waller, Ztschr. f. Phys. **38**. S. 635 (besonders S. 644).

$$\frac{[(1-u)(1-t)]^3}{(1-ut)^{2l+5}} = (1+ut-(u+t))^3 \sum_k (ut)^k \binom{2l+4+k}{k}$$

ist. Da wir nur auf Glieder zu achten brauchen, die u und t in der gleichen Potenz enthalten, können wir ebensogut die Entwicklung

$$[(1+ut)^3 + 3(1+ut)\cdot 2ut] \sum_k (ut)^k \binom{2l+4+k}{k}$$
$$= (1+9ut+9u^2t^2+u^3t^3) \sum_k (ut)^k \binom{2l+4+k}{k}$$

betrachten, und erhalten dann für den gesuchten Koeffizienten:

$$P_{nl} = \binom{n+l+3}{n-l-1} + 9\binom{n+l+2}{n-l-2} + 9\binom{n+l+1}{n-l-3} + \binom{n+l}{n-l-4}.$$

Durch Auswertung der Binominalkoeffizienten wird schließlich der Beitrag eines n, l-Elektrons zum mittleren Potential:

$$V_{nl}^0 = \pi N e \left(\frac{n a_0}{z}\right)^2 \left(\frac{5n^2+1}{3} - l(l+1)\right). \tag{87}$$

Die *Leitungselektronen* sollen nach unserer Annahme *gleichmäßig* über eine Kugel verteilt sein, deren Volum gleich dem im Kristall auf jedes Atom entfallenden Volum ist:

$$\frac{4\pi}{3} R_0^3 = \frac{1}{N}.$$

Die Ladungsdichte des Leitungselektrons beträgt:

$$\frac{\varrho}{4\pi} = \frac{e}{\frac{4\pi}{3} R_0^3}.$$

Demnach wird der Beitrag jedes Leitungselektrons zum mittleren Potential

$$V_L^0 = \frac{\frac{2\pi}{3} N e}{\frac{1}{3} R_0^3} \int_0^{R_0} r^4 \, dr = \frac{2\pi}{5} N e R_0^2 = \frac{3}{10} \frac{e}{R_0}. \tag{88}$$

Zur Berechnung von V_0 sind die Beiträge sämtlicher — gebundener und freier — Elektronen zu summieren.

Im Beispiel des von Davisson und Germer benutzten Nickel wollen wir die Berechnung durchführen. Freie Ni-Atome enthalten nach Aussage der optischen und Röntgenspektren außer den abgeschlossenen K-, L-, M I- und M II-Schalen noch 8 M III-Elektronen und zwei N I-Elektronen. Die Bahn der letzten ist jedoch so groß, daß sie in das Gitter

nicht mehr hineinpassen würde. Wir nehmen deshalb an, daß diese beiden N-Elektronen aus dem Atomverband abgespalten werden und als Leitungselektronen im Kristall frei beweglich sind. Die Anzahl N der Atome pro Kubikzentimeter beträgt für Ni $0{,}92 \cdot 10^{23}$, also ist

$$\pi N e a_0^2 = 3{,}14 \cdot 0{,}92 \cdot 10^{23} \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10} \cdot (0{,}532)^2 \cdot 10^{-16} = 0{,}00390 .$$

Mit dieser Konstante würden wir V_0 in elektrostatischen Einheiten erhalten, durch Multiplikation mit 300 erhalten wir es in Volt:

$$V^0_{n\,l} = 1{,}17 \cdot \frac{n^2}{x^2}\left(\frac{5n^2+1}{3} - l(l+1)\right).$$

Der für den Beitrag der Leitungselektronen maßgebende Radius R_0 bestimmt sich aus

$$\frac{4\pi}{3} R_0^3 = 1{,}09 \cdot 10^{-23}$$

zu $R_0 = 1{,}38 \cdot 10^{-8}$ cm.

Mit diesen Werten und den Abschirmungszahlen von L. Pauling[1]) berechnet sich das mittlere Potential V_0 nach folgendem Schema:

Quantenzahl n	Quantenzahl l	Zahl der Elektronen	Effektive Kernladung	Beitrag zu V_0
1	0	2	28	$2 \cdot 1{,}17 \cdot \frac{1}{28^2} \cdot 2 = 0{,}006$
2	0	2	23,5	$2 \cdot 1{,}17 \cdot \frac{4}{23{,}5^2} \cdot 7 = 0{,}12$
2	1	6	23,5	$6 \cdot 1{,}17 \cdot \frac{4}{23{,}5^2} \cdot 5 = 0{,}25$
3	0	2	17,1	$2 \cdot 1{,}17 \cdot \frac{9}{17{,}1^2} \cdot 15^1/_3 = 1{,}10$
3	1	6	14,85	$6 \cdot 1{,}17 \cdot \frac{9}{14{,}85^2} \cdot 13^1/_3 = 3{,}83$
3	2	8	10,3	$8 \cdot 1{,}17 \cdot \frac{9}{10{,}3^2} \cdot 2 \cdot 9^1/_3 = 7{,}40$
Leitung		2		$2 \cdot 0{,}3 \cdot \frac{300 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10}}{1{,}38 \cdot 10^{-8}} = 6{,}22$
				$V_0 = 18{,}93$ Volt

Zu diesem Wert von V_0 ist zunächst zu bemerken, daß nach den Untersuchungen von Hartree[2]) die von L. Pauling

1) L. Pauling, a. a. O.
2) Hartree, a. a. O.

gegebenen Abschirmungszahlen zu *große* Ausdehnungen der Elektronenschalen ergeben. Auch die *Leitungselektronen* werden vermutlich nicht, wie wir annahmen, gleichmäßig über den ganzen Kristall verteilt, sondern in der Umgebung der Kristallatome stärker konzentriert sein. Da aber unser mittleres Potential V_0 dem Mittelwert des *Abstandsquadrats* r^2, gemittelt über die ganze Elektronenwolke des Atoms, proportional ist, so haben wir sicher einen zu *großen Wert für* V_0 erhalten. Andererseits haben wir allerdings die Tatsache vernachlässigt, daß das von außen in den Kristall eindringende Davisson-Germer-Elektron die Kristallatome *polarisiert* und dadurch das Potential $V(\mathfrak{r})$ an jedem Punkt des Kristalls etwas vergrößert. Doch dürfte dies gegenüber der erstgenannten Tatsache nicht ins Gewicht fallen. Es ist darum *wahrscheinlich, daß der exakt berechnete theoretische Wert des mittleren Potentials in der Nähe des experimentellen Mittelwertes 14,8 Volt liegt.*[1])

Es ist schon früher von Rosenfeld und Witmer[2]) und unabhängig davon von mir[3]) darauf hingewiesen worden, daß das mittlere elektrostatische Potential V_0 im Kristall *übereinstimmen* muß mit der *Austrittsarbeit* W_a des Richardsoneffekts in der Sommerfeldschen Bezeichnung.[4]) Es bedarf vielleicht nur noch einer Erläuterung, wieso bei den Elektronenbeugungsversuchen W_a selbst eingeht und nicht, wie beim *Richardsoneffekt* die Differenz zwischen W_a und der Energie W_i der Leitungselektronen, die sich mit der Grenzgeschwindigkeit der Fermischen Statistik bewegen: Bei den Versuchen von Davisson und Germer, Thomson, Rupp hat die Energie E der einfallenden Elektronen gar nichts zu tun mit der Energie der Leitungselektronen. E wird einfach beim Übertritt in den Kristall um die Potentialdifferenz $V_0 = W_a$ vermehrt. Beim Richardsoneffekt hingegen vertritt W_i sozusagen die kinetische Energie der Leitungselektronen im Kristall, und es kommt auf die *Differenz* dieser Energie zu der beim Austritt zu überwindenden Potentialschwelle an, also auf $W_a - W_i$.

---

1) L. Rosenfeld und E. Witmer (Ztschr. f. Phys. **49**. S. 736. 1928) benutzten auch noch neuere Versuche von Davisson und Germer, sowie die Versuche von Rupp und finden den Wert 18 Volt für V_0.

2) L. Rosenfeld und E. Witmer, a. a. O.

3) H. Bethe II, a. a. O.

4) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 1 (besonders S. 27ff.).

Vermittels der aus Elektronenbeugungsversuchen zu entnehmenden *Austrittsarbeit* W_a und der Konstante des *Richardsoneffekts* $W_a - W_i$, die sich stets um 4 Volt herum bewegt, läßt sich die Energie der Leitungselektronen W_i berechnen, die in enger Beziehung zur Zahl z der pro Atom abgespaltenen Leitungselektronen steht:

$$W_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3Nz}{8\pi}\right)^{2/3} = 7{,}4 \cdot Z^{2/3} \text{ Volt (für Ni).}$$

Auf Grund dieser Beziehung haben Rosenfeld und Witmer die Zahl der Leitungselektronen pro Atom für die von Davisson und Germer sowie von Rupp untersuchten Metalle ausgerechnet.[1]) Aus unserem Wert $W_a = 14{,}8$ Volt und der *Richardsonkonstante* $W_a - W_i = 4$ Volt folgt $W_i = 10{,}8$ Volt und damit etwa $z = 2$ Leitungselektronen pro Atom[2]) in Übereinstimmung mit unserer Überlegung, daß wahrscheinlich die beiden N-Elektronen des freien Ni-Atoms im Kristall abgespalten werden. Der von Houston[3]) zur Erklärung der Leitfähigkeit der Metalle als möglich hingestellte vollständige Abbau aller nicht abgeschlossenen Schalen im Kristallverband würde für Ni die Abspaltung von *zehn* (8 M III und 2 N I) Elektronen bedeuten. Daraus würde sich aber für W_i der außerordentlich hohe Betrag von 34 Volt ergeben, der sich mit den experimentellen Resultaten von Davisson und Germer *nicht vereinbaren* läßt.

Der in diesem Paragraphen aus den *Atomfeldern berechnete* Wert von W_a hängt natürlich ebenfalls von der angenommenen Zahl der Leitungselektronen pro Atom ab. Er würde beispielsweise bei Nickel für jedes weitere abgespaltene Elektron um die *Differenz* der Beiträge eines Leitungselektrons (3,11 Volt) und eines der am schwächsten gebundenen (M III)-Elektronen (0,83 Volt) zu V_0 anwachsen, also jedesmal um 2,28 Volt. Die kinetische Energie der mit der „Grenzgeschwindigkeit" be-

---

1) Vgl. die in der Arbeit von Rosenfeld und Witmer, a. a. O. angegebene Tabelle IV. Auffällig ist die große Zahl der Leitungselektronen für Ag (3), aber auch, daß Cu und Au nicht bloß *ein* Leitungselektron pro Atom abspalten.

2) Rosenfeld und Witmer erhalten mit $W_a = 18$ Volt zwei *oder* drei Leitungselektronen pro Ni-Atom (vgl. Fußnote 1 der vorigen Seite).

3) W. Houston, Ztschr. f. Phys. **48**. S. 449. 1928.

wegten Leitungselektronen W_i steigt erheblich *rascher* mit der Zahl der Leitungselektronen an, wenigstens solange diese nicht allzu groß ist. Es wäre also an sich *denkbar*, durch eine entsprechend *verbesserte Berechnung* der Austrittsarbeit W_a auch auf *rein theoretischem* Wege diejenige Zahl der Leitungselektronen pro Atom zu bestimmen, für die gerade die Differenz $W_a - W_i$ in die Größenordnung der Richardsonschen Konstanten fällt. Vorläufig reicht jedoch die Genauigkeit unserer Berechnung von W_a hierzu nicht aus. Doch ist es schon ein schönes Ergebnis, daß durch eine *Kombination von Elektronenbeugungs-* und Richardson-Versuch sich die Zahl der Leitungselektronen pro Atom bestimmen läßt. Soweit sich nach dem von Rupp[1]) gelieferten und von Rosenfeld und Witmer[2]) ausgewerteten Material übersehen läßt, ist diese Zahl, wie auch die Austrittsarbeit W_a selbst, für verschiedene Metalle nahezu konstant (gleich 2—3). Man sollte eigentlich die Abspaltung der Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen und Beziehung zur chemischen Valenz erwarten. Doch erscheint das Material noch zu klein, um bindende Schlüsse daraus zu ziehen.

§ 11. Berechnung der Fourierkoeffizienten des Potentials

Wir gehen nunmehr dazu über, die den Potential*verlauf* bestimmenden Fourierkoeffizienten auf Grund derselben Annahmen über die Struktur der Atome zu berechnen, die wir im vorigen Paragraphen zur Berechnung des mittleren Potentials benutzt haben. Die Koeffizienten der Entwicklung[3])

$$V = \sum V_g e^{2\pi i (\mathfrak{g}\mathfrak{r})}$$

führen wir vermittels der in § 8 aus der elektrostatischen Gleichung

$$\Delta V = 4\pi e(\varrho_{\mathrm{El}} - \varrho_{\mathrm{Kern}})$$

abgeleiteten Beziehung

(77a) $$V_g = \frac{e}{\pi g^2}(\varrho_g{}^K - \varrho_g{}^{\mathrm{El}})$$

auf die Fourierkoeffizienten $\varrho_g{}^K$ der Kern- und $\varrho_g{}^{\mathrm{El}}$ der Elektronendichte zurück. Hier bedeutet g den Absolutbetrag des

1) E. Rupp, a. a. O.

2) Rosenfeld und Witmer, a. a. O.

3) Diese Entwicklung unterscheidet sich von der im allgemeinen in dieser Arbeit benutzten Entwicklung (7) durch den Faktor $\frac{h^2}{8\pi^2 m e}$.

Vektors g, der als Index bei den Fourierkoeffizienten steht, d. h. es ist in orthogonalen Koordinaten

$$g^2 = |\mathfrak{g}|^2 = \frac{g_1^2}{a_1^2} + \frac{g_2^2}{a_2^2} + \frac{g_3^2}{a_3^2}.$$

Die Fourierkoeffizienten der Elektronendichte berechnen sich nun bekanntlich aus

$$\varrho_g^{\mathrm{El}} = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3])} \int \frac{\varrho(\mathfrak{r})}{4\pi} e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} d\tau \tag{89}$$

worin $\varrho(\mathfrak{r})$ die 4π-fache Elektronendichte im Aufpunkt $\mathfrak{r}$ bedeutet[1]) und die Integration über eine Elementarzelle des Kristalls zu erstrecken ist. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die Ladungswolken der Atome sich — allerdings mit ganz kleinen Beträgen — in fremde Elementarzellen hinein erstrecken, dehnen wir wieder das Integrationsgebiet bis unendlich aus[2]) und berücksichtigen dafür nur die von den Atomen einer Elementarzelle herrührende Elektronendichte. Das Integral zerlegen wir in eine Summe gleichgebauter Integrale über die Elektronendichten der einzelnen Atome der Elementarzelle, welche sich im Aufpunkt $\mathfrak{r}$ befinden, $\varrho_i(\mathfrak{r})$, und bezeichnen die Lage des $i$ten Basisatoms mit $\mathfrak{R}_i$, den Ortsvektor des Aufpunktes, bezogen auf den Kern dieses Atoms, einfach mit $\mathfrak{r}$. Dann wird:

$$\varrho_g^{\mathrm{El}} = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3])} \sum_i e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{R}_i)} \int_0^\infty \frac{\varrho_i(\mathfrak{r})}{4\pi} e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} d\tau. \tag{90}$$

Der entsprechende Koeffizient der Kerndichte ist, da die Kerne keine Ausdehnung haben, mit der Bezeichnung Z_i für die Kernladung des $i$ten Atoms, einfach:

$$\varrho_g^{K} = \frac{1}{(\mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3])} \sum_i e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{R}_i)} Z_i. \tag{90a}$$

In einem Kristall aus lauter gleichen Atomen werden die Integrale in (90) alle gleich. Die Summen in (90) und (90a) stimmen dann einfach mit dem *Strukturfaktor* der Röntgen-

1) Wir nehmen den Faktor 4π in die Elektronendichte mit hinein, um in Übereinstimmung mit dem vorigen Paragraphen zu bleiben, und um nachher ϱ einfach dem Quadrat der Eigenfunktion gleichsetzen zu können.

2) Vgl. die Berücksichtigung des von fremden Elementarzellen auf die betrachteten ausgeübten *Potentials* im vorigen Paragraphen.

interferenztheorie überein.[1]) Für ein flächenzentriertes Gitter verschwinden so alle Fourierkoeffizienten ϱ_g mit „gemischten Indizes", während für ungemischte Indizes

$$\varrho_g{}^K = N Z$$

wird. N ist wieder die Zahl der Atome pro Volumeinheit.

Nehmen wir nun wieder die Elektronen als kugelsymmetrisch verteilt an, so wird

$$\varrho_g{}^{\mathrm{El}} = N \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\varrho_{\mathrm{El}}(r)}{4\pi} e^{-2\pi i g r \cos\vartheta} r^2 \, dr \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

wo ϑ den Winkel zwischen der festen Richtung des Vektors $\mathfrak{g}$ und dem Ortsvektor $\mathfrak{r}$ bedeutet, der in (90) die Integrationsvariable bildete. Die Integrationen über φ und ϑ lassen sich ausführen:

$$(91) \quad \begin{cases} \varrho_g{}^{\mathrm{El}} = \dfrac{N}{2\pi i g} \displaystyle\int_0^{\infty} \varrho(r)\, r\, dr \cdot \frac{1}{2}\left(e^{2\pi i g r} - e^{-2\pi i g r}\right) \\ \qquad = \dfrac{N}{2\pi g} \displaystyle\int_0^{\infty} \varrho(r) r \, dr \sin 2\pi g r . \end{cases}$$

$\varrho(r)$ ist hier wieder die Summe der 4π-fachen Dichten der *einzelnen* Elektronen im Abstand r vom Kern; und diese wiederum sind gegeben durch das Quadrat des von r abhängigen Teils der Schrödingerschen Eigenfunktion:

$$(91\,\mathrm{a}) \quad \begin{cases} \varrho_g{}^{nl} = \dfrac{N}{4\pi i g} \dfrac{2x}{n a_0} \dfrac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3\, 2n} \displaystyle\int_0^{\infty} e^{-\xi} \xi^{2l+1} \left[L_{n+l}^{2l+1}(\xi)\right]^2 d\xi \\ \qquad \cdot \left(e^{2\pi i \frac{n a_0 g}{2z} \xi} - e^{-2\pi i \frac{n a_0 g}{2z} \xi} \right). \end{cases}$$

Zur Auswertung des Integrals in (91 a) benutzen wir eine Modifikation der im vorigen Paragraphen skizzierten Wallerschen Methode.[2]) Das eine der zu berechnenden Integrale[3])

$$(92) \qquad J_{nl} = \int_0^{\infty} e^{-(1+ia)\xi} \xi^{2l+1} \left[L_{n-l}^{2l+1}(\xi)\right]^2 d\xi$$

1) Wir haben bereits in § 8 die Tatsache benutzt, daß v_h gleichzeitig mit dem Strukturfaktor für die Reflexion (h_1, h_2, h_3) verschwindet.

2) I. Waller, Ztschr. f. Phys. **38**. S. 644. 1926.

3) Das andere unterscheidet sich hiervon nur durch das Vorzeichen von i.

worin

$$\alpha = \frac{2\pi a_0 n}{2z} g \tag{92a}$$

unterscheidet sich nämlich von dem von Waller ausgewerteten Integral

$$\int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{2l+s+2} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2 \, d\xi$$

mit $s = -1$ nur durch den Faktor im Exponenten von e. Dementsprechend läßt sich die Ableitung des vorigen Paragraphen auf unseren Fall übertragen, und man erhält, analog zu (86a):

$$\sum_{p_1} \sum_{p_2} \frac{t^{p_1} u^{p_2}}{p_1!\, p_2!} \int_0^\infty \xi^{2l+1} e^{-(1+i\alpha)\xi} L_{p_1}^{2l+1} L_{p_2}^{2l+1} \, d\xi$$

$$= \frac{(ut)^{2l+1}}{[(1-u)(1-t)]^{l+2}} \int_0^\infty \xi^{2l+1} e^{-\xi\left(\frac{1-ut}{(1-u)(1-t)} + i\alpha\right)} \, d\xi$$

$$= (2l+1)!\,(ut)^{2l+1}[1 - ut + i\alpha(1-u)(1-t)]^{-(2l+2)}.$$

Der Wert des Integrals (92) ist also gleich dem Faktor von $(ut)^{n-l-1}$ in der Entwicklung von

$$(n+l)!^2 (2l+1)!\,(1 + i\alpha - i\alpha(u+t) - (1 - i\alpha)ut)^{-(2l+2)}$$

$$= (n+l)!^2 (2l+1)!\,(1+i\alpha)^{-(2l+2)} \sum \binom{2l+1+\tau}{\tau} \left(\frac{1-i\alpha}{1+i\alpha} ut + \frac{i\alpha}{1+i\alpha}(u+t)\right)^\tau.$$

Nun kommen nur solche Glieder in Betracht, die u und t in der gleichen Potenz enthalten, d. h. von der ganzen Entwicklung nur der Teil:

$$(n+l)!^2 (2l+1)!\,(1+i\alpha)^{-(2l+2)} \sum_\tau \binom{2l+1+\tau}{\tau} \sum_0^{\tau/2} \binom{\tau}{2\sigma} \left(\frac{i\alpha}{1+i\alpha}\right)^{2\sigma} \left(\frac{1-i\alpha}{1+i\alpha}\right)^{\tau-2\sigma} \binom{2\sigma}{\sigma} (ut)^{\tau-\sigma}.$$

Hier haben wir die Glieder herauszugreifen, für die der Exponent von ut

$$\tau - \sigma = n - l - 1$$

wird. Da ferner $\tau - 2\sigma \geqq 0$ sein muß, brauchen wir bloß Glieder mit

$$\sigma \leq \frac{\tau}{2} \leq n - l - 1$$

zu berücksichtigen, und bekommen

$$J_{nl} = (n+l)!^2 (2l+1)! (1+i\alpha)^{-(2l+2)} \sum_0^{n-l-1} (1+i\alpha)^{-(n-l-1+\sigma)} (i\alpha)^{2\sigma} (1-i\alpha)^{n-l-1-\sigma} \binom{n-l-1+\sigma}{2\sigma} \cdot \binom{2\sigma}{\sigma} \binom{n+l+\sigma}{n-l-1+\sigma}$$

$$= (n+l)!^2 (2l+1)! (1+i\alpha)^{-2n} \sum_0^{n-l-1} (1+\alpha^2)^{n-l-1-\sigma} (-\alpha^2)^\sigma \cdot \frac{(n+l+\sigma)!}{(n-l-1-\sigma)!\,(2l+1)!\,\sigma!^2}$$

$$= (n+l)!^3 (1+i\alpha)^{-2n} \sum_0^{n-l-1} \alpha^{2\varrho} \sum_0^{\varrho} (-1)^\sigma \binom{n+l+\sigma}{\sigma} \binom{n-l-1-\sigma}{\varrho-\sigma} \cdot \frac{1}{(n-l-1-\sigma)!}$$

$$= \frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!} (1+i\alpha)^{-2n} \sum_0^{n-l-1} \alpha^{2\varrho} \binom{n-l-1}{\varrho} \sum_0^{\varrho} (-1)^\sigma \binom{n+l+\sigma}{\sigma} \binom{\varrho}{\sigma}.$$

Dies geht nach einer uninteressanten Umformung der Summe über σ[1]) über in:

$$(92\,\mathrm{b})\quad J_{nl} = \frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!} (1+i\alpha)^{-2n} \sum_0^{n-l-1} (-1)^\varrho \alpha^{2\varrho} \binom{n-l-1}{\varrho} \binom{n+l}{\varrho}.$$

---

1) Es ist

$$(1+x)^{-(n+l+1)} = \sum_\sigma (-1)^\sigma \binom{n+l+\sigma}{\sigma} x^\sigma$$

$$(1+x)^\varrho = \sum_\tau \binom{\varrho}{\tau} x^\tau$$

Durch Multiplikation:

$$(1+x)^{-(n+l-\varrho+1)} = \sum_s (-1)^s \binom{n+l-\varrho+s}{s} x^s = \sum_s x^s \sum_\sigma (-1)^\sigma \binom{n+l+\sigma}{\sigma} \binom{\varrho}{s-\sigma}$$

Folglich durch Koeffizientenvergleich für $s = \varrho$:

$$\sum_\sigma (-1)^\sigma \binom{n+l+\sigma}{\sigma} \binom{\varrho}{\sigma} = (-1)^\varrho \binom{n+l}{\varrho}.$$

Setzen wir diesen Wert für das Integral (92) in (91a) ein, so bekommen wir für den gesuchten Fourierkoeffizienten der Elektronendichte:

$$\varrho_g^{nl} = \frac{N}{2i\alpha}\,\frac{1}{2n}\sum_0^{n-l-1}(-1)^\varrho\,\alpha^{2\varrho}\binom{n-l-1}{\varrho}\binom{n+l}{\varrho}\,[(1-i\alpha)^{-2n} - (1+i\alpha)^{-2n}]$$

oder

$$(93)\quad \begin{cases} \varrho_g^{nl} = \dfrac{N}{2n}\displaystyle\sum_0^{n-1}\binom{2n}{2\sigma+1}(-1)^\sigma\,\alpha^{2\sigma} \\ \qquad \cdot \displaystyle\sum_0^{n-l-1}(-1)^\varrho\,\alpha^{2\varrho}\binom{n-l-1}{\varrho}\binom{n+l}{\varrho}\cdot\frac{1}{(1+\alpha^2)^{2n}}\,. \end{cases}$$

Die Ausdrücke (92) lauten für die ersten drei Hauptquantenzahlen:

$$\varrho_g^{10} = N\cdot\frac{1}{(1+\alpha^2)^2}$$

$$\varrho_g^{20} = N\cdot\frac{1-\alpha^2}{(1+\alpha^2)^4}(1-2\alpha^2)$$

$$\varrho_g^{21} = N\cdot\frac{1-\alpha^2}{(1+\alpha^2)^4}$$

$$\varrho_g^{30} = N\cdot\frac{1-\frac{10}{3}\alpha^2+\alpha^4}{(1+\alpha^2)^6}(1-6\alpha^2+3\alpha^4)$$

$$\varrho_g^{31} = N\cdot\frac{1-\frac{10}{3}\alpha^2+\alpha^4}{(1+\alpha^2)^6}(1-4\alpha^2)$$

$$\varrho_g^{32} = N\cdot\frac{1-\frac{10}{3}\alpha^2+\alpha^4}{(1+\alpha^2)^6}$$

Die Hilfsvariable α hängt dabei von den Indizes der gesuchten Fourierkoeffizienten nach (92a) ab. In den einzelnen Indizes ausgeschrieben lautet die Beziehung (92a):

$$(92\,c)\qquad \alpha^2 = \left(\frac{\pi n a_0}{z}\right)^2\left(\frac{g_1^{\,2}}{a_1^{\,2}}+\frac{g_2^{\,2}}{a_2^{\,2}}+\frac{g_3^{\,2}}{a_3^{\,2}}\right)$$

und geht für kubische Achsen in den besonders einfachen Ausdruck

$$(92\,d)\qquad \alpha^2 = \left(\frac{\pi n a_0}{z\,a}\right)^2(g_1^{\,2}+g_2^{\,2}+g_3^{\,2})$$

über, welcher für die Gitterkonstante $a = 3{,}52$ ÅE. des Nickels den Wert

$$\alpha^2 = 0{,}227 \left(\frac{n}{\dot{\varkappa}}\right)^2 (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2) \tag{92e}$$

annimmt.

Aus der Formel (93) lassen sich die Grundeigenschaften der Fourierentwicklung der Dichte eines (n, l)-Elektrons ablesen.[1]) Die Fourierkoeffizienten hängen zunächst einmal, infolge der angenommenen kugelsymmetrischen Verteilung der Elektronen, *nur* ab von dem Absolutbetrag des Vektors $\mathfrak{g}$ im reziproken Gitter, aber nicht von den einzelnen Indizes g_1, g_2, g_3. Weiterhin nähert sich für *kleine* Indizes g (kleine α) die erste Summe in (93) dem Wert $2n$, die zweite der Eins, und damit der Fourierkoeffizient der Anzahl N der Atome pro Volumeinheit. Das ist ganz natürlich: Es wird nämlich die Exponentialfunktion $e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}$ im ganzen Gebiet des Atoms nahezu Eins, und das Integral

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varrho_{nl}(r)\, r^2\, dr\, e^{-2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \cdot \frac{1}{4\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\,,$$

das ja — bis auf den Faktor N — den Fourierkoeffizienten bestimmt, geht einfach über in das Raumintegral über die Dichte des $(n\,l)$-Elektrons,

$$f \varrho\,(r)\, r^2\, d\,r\,,$$

welches zu Eins normiert ist. Also muß der Fourierkoeffizient für kleine Indizes gleich der Zahl N der Atome pro Volumeinheit werden. Für *große* Indizes g dagegen wird die erste Summe zu $2n\,\alpha^{2(n-1)}$, die zweite erhält den Wert $(-\alpha^2)^{n-l-1}\binom{n+l}{n-l-1}$ (da die Glieder mit kleineren Potenzen von α^2 vernachlässigt werden können), und der ganze Fourierkoeffizient wird näherungsweise:

$$\varrho_g^{2l} = (-1)^{n-l-1}\binom{n+l}{n-l-1} \frac{\alpha^{2(2n-l-2)}}{(1+\alpha)^{2n}}$$

---

1) Die folgenden Überlegungen, ebenso wie die Formel (93), würden auch — und zwar exakt — für die Koeffizienten des Fourier*integrals* gelten, durch welches man die Ladungsverteilung freier wasserstoffähnlicher Atome darstellen kann. Sie bleiben qualitativ sicher auch für Atome bestehen, für die man keine Wasserstoffeigenfunktionen mehr benutzen darf.

und geht mit $\alpha^{-2(l+2)}$ gegen Null. Auch dies ist leicht verständlich: Die Oszillationen der Exponentialfunktion $e^{2\pi i(gr)}$ werden so rasch, daß die Beiträge der einzelnen Gebiete des Raumes zum Integral (90c) sich gegenseitig zerstören. Es ist zu erwarten, daß diese Zerstörung bei den sehr glatten Kurven der Dichte der Elektronen mit großem Azimutalquant l *vollständiger* ist als bei den Elektronen mit kleinem l, deren Dichte viele Maxima und Minima in radialer Richtung aufweist, und daß infolgedessen die Fourierkoeffizienten für die ersteren rascher mit wachsendem Index abfallen ($\alpha^{-2(l+2)}$).

Die Leitungselektronen tragen infolge ihrer angenommenen gleichmäßigen Verteilung über den ganzen Kristall natürlich nichts zu den Fourierkoeffizienten der Elektronendichte bei (außer zu ϱ_{000}).

Der Fourierkoeffizient der Kerndichte, den wir für Kristalle aus gleichen Atomen zu NZ fanden, bleibt für alle Indizes g, für die er überhaupt von Null verschieden ist[1]), konstant. Er wird, wenn der Index g klein ist, durch den Fourierkoeffizienten der Elektronendichte $\varrho_g^{\mathrm{El.}}$ zu einem großen Teil *aufgehoben*[2]), für große Indizes g andererseits spielt der Fourierkoeffizient der Elektronendichte nach dem eben Gesagten ihm gegenüber keine Rolle mehr. Demgemäß verhält sich nach (77a) der Fourierkoeffizient des Potentials V_g für große Indizes g wie $1/g^2$.

Die Tab. 3 enthält für Nickel die Beiträge der einzelnen Elektronenschalen zu den Fourierkoeffizienten der Elektronendichte, solange $G^2 = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 < 30$, ferner den Koeffizienten $\varrho_g = \varrho_g^{\mathrm{K}} - \varrho^{\mathrm{El}}$ selbst bis $G^2 = 120$, beides unter Weglassung des Faktors N. Die vorletzte Spalte gibt den Fourierkoeffizienten V_g des Potentials in Volt, die letzte den im allgemeinen in dieser Arbeit benutzten Koeffizienten

$$v_g = \frac{8\pi^2 m e}{h^2} V_g = \frac{8\pi^2 m e^2}{\pi h^2 g^2} \varrho_g = \frac{2\varrho g}{\pi a_0 g^2}$$

ausgedrückt in der Einheit Ångström^{-2}.

---

1) D. h. für die der Strukturfaktor nicht verschwindet.

2) Für das Indextripel 0, 0, 0 wird $\varrho_{000}^{\mathrm{K}} - \varrho_{000}^{\mathrm{El}} = 0$, was einfach bedeutet, daß der Kristall als Ganzes neutral ist.

Tabelle 3

Fourierkoeffizienten des Potentials und der Ladungsdichte für Nickel

G^2	$g_1\,g_2\,g_3$	Kern	Beiträge zu ϱ_g Schale K	L	M^{I}	M^{II}	M^{III}	ϱ_g in Elementarladung pro Atomvolum	V_g in Volt	v_g in Angström^{-2}
3	111	28	−2	−7,8	−1,45	−4,15	−4,85	7,75	13,4	3,57
4	200	28	−2	−7,7	−1,3	−3,45	−3,85	9,7	12,6	3,31
8	220	28	−2	−7,4	−0,8	−2,15	−1,75	13,9	9,05	2,38
11	311	28	−2	−7,3	−0,55	−1,35	−0,9	15,9	7,5	1,98
12	222	28	−2	−7,2	−0,45	−1,15	−0,7	16,5	7,15	1,88
16	400	28	−2	−7,0	−0,25	−0,6	−0,15	18,0	5,85	1,54
19	331	28	−2	−6,9	−0,15	−0,3	+0,1	18,75	5,15	1,35
20	420	28	−2	−6,8	−0,1	−0,25	+0,15	19,0	4,95	1,30
24	422	28	−1,95	−6,5	−0,05	−0,1	+0,25	19,65	4,25	1,12
27	511 333	28	−1,95	−6,4	0,0	0,0	+0,3	19,95	3,85	1,02

G^2	$g_1\,g_2\,g_3$	ϱ_g in Elementarladung pro Atomvolum	V_g in Volt	v_g in Angström	G^2	$g_1\,g_2\,g_3$	ϱ_g in Elementarladung pro Atomvolum	V_g in Volt	v_g in Angström
					80	840	21,55	1,40	0,37
32	440	20,2	3,29	0,87	83	753 911	21,65	1,36	0,36
35	531	20,4	3,04	0,80	84	842	21,65	1,34	0,35
36	600 442	20,4	2,96	0,78	88	664	21,75	1,29	0,34
40	620	20,6	2,68	0,71	91	931	21,95	1,26	0,33
43	533	20,65	2,50	0,66	96	844	22,05	1,19	0,31
44	622	20,65	2,45	0,64	99	933 771 755	22,10	1,16	0,30
48	444	20,8	2,26	0,59	100	10, 0, 0 860	22,20	1,16	0,30
51	551 711	20,9	2,14	0,56	120	10, 4, 2	22,8	0,99	0,26
52	640	20,9	2,09	0,55	150	—	23,5	0,82	0,21
56	642	21,0	1,95	0,51	200	10,10,0 14,2,0 10, 8, 6	24,45	0,76	0,17
59	553 731	21,1	1,86	0,49	300	—	25,55	0,44	0,12
64	800	21,1	1,72	0,45	500	—	26,45	0,27	0,072
67	733	21,25	1,65	0,43	1000	—	26,85	0,14	0,037
68	820 644	21,35	1,63	0,43	5000	—	27,6	0,03	0,007
72	822 660	21,4	1,55	0,41	30000	—	28,0	0,005	0,001
75	751 555	21,4	1,49	0,39					
76	662	21,4	1,47	0,39					

§ 12. Numerische Berechnungen der Größen der Elektronenbeugungstheorie

Wir wollen die im vorigen Paragraphen gewonnenen Fourierkoeffizienten jetzt dazu benutzen, um für einen der von Davisson und Germer beobachteten „Lauepunkte" die Be-

rechnungen der §§ 4—7 und 9 wirklich numerisch auszuführen. Wir wählen dazu den Reflexionspunkt (622), der im (111)-Azimut bei 160 Volt Elektronenenergie (im Vakuum) beobachtet ist.[1]) Für diesen Reflexionspunkt gibt die exakte Lauesche Gleichung als Wellenzahl im Kristall

$$\varkappa_0 = \frac{\pi\sqrt{3}}{a}\,\frac{h_1^2+h_2^2+h_3^2}{h_1+h_2+h_3} = \frac{3{,}14\cdot 1{,}73\cdot 44}{3{,}52\cdot 10} = 6{,}80\ \text{Å}^{-1}.$$

Zur Berechnung der dynamischen Potentialgrößen σ_{11}, σ_{12}, σ_{22}, τ_{11}, τ_{12}, τ_{22} des § 7 ordnen wir die Summen in (82) nach der Größe $G^2 = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2$, die nach den Ausführungen des vorigen Paragraphen den Potentialkoeffizienten v_g bestimmt, und die zum gleichen G gehörigen Summenglieder wieder nach dem Vorzeichen der Indizes g_1, g_2, g_3. Permutationen der Indizes untereinander sind bereits in den Formeln (82) berücksichtigt.

Die Ausrechnung muß für jedes Summenglied einzeln durchgeführt werden, bis G so groß wird, daß keine kleinen Resonanznenner mehr auftreten. Für größere G kann man die Summation ersetzen durch eine Integration, wobei man für v_g näherungsweise F/G^2 mit einer passend zu wählenden Konstante F schreiben darf.

Man erhält bei der (622)-Reflexion an Nickel für die dynamischen Potentialgrößen (82) die Werte:

$$\begin{aligned}
\sigma_{11} &= 22{,}56\ \text{Å}^{-1}\\
\sigma_{12} &= 4{,}92\ \text{Å}^{-1}\\
\sigma_{22} &= -\,15{,}50\ \text{Å}^{-1}\\
\tau_{11} &= 3{,}84 - 7{,}57\,(\varkappa-\varkappa_0)\ \text{Å}^{-2}\\
\tau_{12} &= 1{,}04 - 11{,}92\,(\varkappa-\varkappa_0)\ \text{Å}^{-2}\\
\tau_{22} &= -\,5{,}52 - 49{,}25\,(\varkappa-\varkappa_0)\ \text{Å}^{-2}
\end{aligned}$$

Hiermit werden weiterhin die in § 7 definierten Größen

$$w^2 = -\,50{,}3 + 717\,(\varkappa-\varkappa_0) + 99300\,(\varkappa-\varkappa_0)^2\text{Å}^{-3},$$
$$\sigma_{11}\,\sigma_{22} - \sigma_{12}^2 = -\,375\ \text{Å}^{-2}.$$

1) Die Berechnung für die am genauesten untersuchte Reflexion (331) bei 54 Volt bietet leider deshalb Schwierigkeiten, weil in der Nähe (bei 65 Volt) die besonders starke Reflexion (111) auftritt, und der betreffende Strahl nicht als „schwach" betrachtet werden kann. Die Behandlung von drei starken Strahlen bietet aber große rechnerische Schwierigkeiten.

Damit haben wir nun alles, was wir zur Berechnung der uns interessierenden Größen der dynamischen Theorie brauchen:

1. Für den *Mittelpunkt* ($W = 0$) des Gebietes der Selektivreflexion erhalten wir aus der Gleichung (72)

$$22{,}56\,(-5{,}52 - 49{,}25\,(\varkappa_m - \varkappa_0)) = -15{,}50\,(3{,}84 - 7{,}57\,(\varkappa - \varkappa_0))$$

den Wert

$$\varkappa_m - \varkappa_0 = -0{,}053\ \text{Å}^{-1}, \qquad \varkappa_m = 6{,}75\ \text{Å}^{-1}.$$

Die zugehörige Vakuumwellenzahl ist

$$K_m = \sqrt{6{,}75^2 - 4{,}14} = 6{,}43\ \text{Å}^{-1}.$$

Also wird durch den *Brechungsindex* die selektiv reflektierbare Wellenzahl um 0,32, durch den Einfluß des Potential*verlaufs* nach der *dynamischen* Theorie um 0,05 Ångström^{-1} verschoben. *Der Einfluß der zweiten und dritten Näherung auf die Größe der selektiv reflektierbaren Wellenlänge beträgt also rund ein Sechstel desjenigen der ersten Näherung.*

Hätte man einfach nach der zweiten Näherung *die*jenige Wellenzahl $\varkappa_\mu$ aufgesucht, für welche die dynamischen Potentialgrößen V_{11}, V_{12}, V_{22} gerade $\varkappa_\mu$ als Mittelpunkt des Selektivreflexionsgebietes liefern, so hätte man für $\varkappa_\mu - \varkappa_0$ den etwas größeren Wert $-0{,}066$ Ångström^{-1} gefunden.

2. Die *Grenzen* des Gebietes der Selektivreflexion sind gegeben durch die Wurzeln der Gl. $W^2 = 1$ (vgl. § 7):

$$[22{,}56\,(-5{,}52 - 49{,}25\,(\varkappa - \varkappa_0)) + 15{,}50\,(3{,}84 - 7{,}57\,(\varkappa - \varkappa_0))]^2 = -50{,}3 + 717\,(\varkappa - \varkappa_0) + 99300\,(\varkappa - \varkappa_0)^2.$$

Daraus ergibt sich $\varkappa_1 - \varkappa_0 = -0{,}039$, $\varkappa_2 - \varkappa_0 = -0{,}103$. Das Gebiet der Selektivreflexion hat eine *Breite* von 0,064 Ångström^{-1}, das sind etwa 1 Proz. der Wellenzahl. Das *Auflösungsvermögen des Kristalls für die Elektronenbeugung* ist

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\varkappa_0}{\varkappa_1 - \varkappa_2} = \text{etwa } 100. \tag{94}$$

Berücksichtigt man hier noch, daß unsere Rechnung die *unelastischen Stöße* vernachlässigt, die jedenfalls das Auflösungsvermögen *herabsetzen*, und daß die Richtung des einfallenden Strahls durchaus nicht scharf ist, so steht dieses Auflösungsvermögen in *guter Übereinstimmung* mit der von Davisson und Germer gemessenen *Breite* der Reflexionsmaxima von 7 bis 25 Proz. der Wellenzahl, entsprechend Geschwindigkeiten

von 300 bis 50 Volt. Die Halbwertsbreite dürfte etwa die Hälfte davon betragen, d. h. man wird für 160 Volt mit etwa 5 Proz. Halbwertsbreite rechnen können $\left(\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 20\right)$.

Zwicky[1]) hatte aus der ersten Näherung nach der Bornschen Methode[2]) für das Auflösungsvermögen den offensichtlich viel zu hohen Wert 10^8 gefolgert. Aus unserer zweiten Näherung würde $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 60$ folgen.

3. Die *Intensität* des reflektierten Strahles ist in der Tab. 5 in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\varkappa$ gegeben, und zwar sowohl für einen „dicken" Kristall wie für einen solchen, der nur

Tabelle 4

Intensitätsverlauf der (622)-Reflexion
(Dritte Näherung)

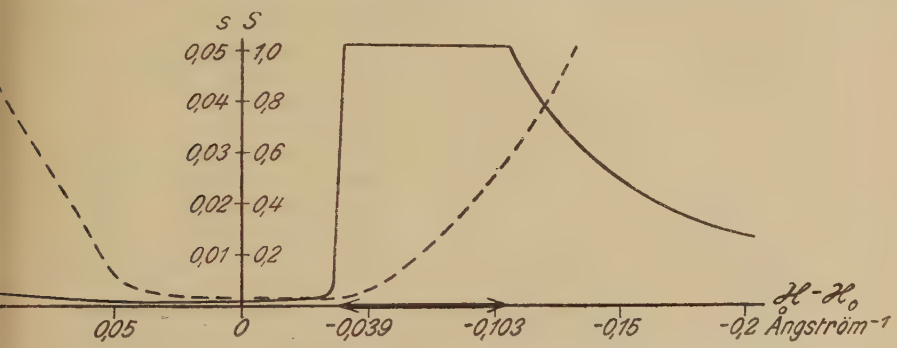
$\varkappa - \varkappa_0$ im Å^{-1}	w in Å^{-2}	W	$\varkappa_0 = 6{,}80$ Å^{-1} Reflektierte Intensität		Eindringungstiefe	
			1 Atomschicht	ganzer Kristall	Å	Atomschichten
(+ 0,1)	(31,7)	(2,96)	(0,042)	(0,059)	—	—
0,05	15,1	4,20	0,008	0,029	—	—
0	7,09i	4,60i	0,002	0,024	—	—
− 0,03	4,55	3,08	0,001	0,044	—	—
− 0,035	7,07	1,54	0,002	0,240	—	—
− 0,039	8,80	1,00	0,003	1,000	133	65
− 0,045	11,22	0,43	0,005	1,000	66	32
− 0,053	14,00	0,00	0,008	1,000	50	25
− 0,07	19,85	0,53	0,015	1,000	38	19
− 0,09	26,5	0,86	0,027	1,000	35	17
− 0,103	30,6	1,00	0,035	1,000	38	19
− 0,13	39,3	1,20	0,055	0,444	—	—
(− 0,15)	(45,7)	(1,31)	(0,074)	(0,353)	—	—
(− 0,2)	(61,5)	(1,47)	(0,125)	(0,269)	—	—

aus einer einzigen Schicht von Atomen besteht. Die Kurve 8 veranschaulicht die Verhältnisse, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß der aus der dritten Näherung berechneten Intensität nur eine *bedingte Richtigkeit* zukommt.

Das *Reflexionsvermögen* einer einzigen Schicht bewegt sich im Gebiet der Selektivreflexion zwischen 0,003 und 0,03. Damit gleichbedeutend ist die Feststellung, daß die Elektronen

1) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sci. **13**. S. 518—525. 1927.
2) M. Born, Ztschr. f. Phys. **38**. S. 803. 1926.

bis zur 17. bis 70. Atomschicht in den Kristall eindringen. Als Grenze des Eindringens wurde dabei die Stelle angenommen, an der der Elektronenstrom auf 10 Proz. seines ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Diese Begrenzung der Eindringungstiefe der Elektronen rührt allein von dem exponentiellen Intensitätsabfall im Kristall wegen der selektiven Reflexion her. Wie weit dagegen im Normalfall die Elektronen in den Kristall einzudringen vermögen, hängt von ihrer Absorption



Intensitätsverlauf der (622)-Reflexion
——————— Reflektierte Intensität vom ganzen Kristall *S* (rechte Skala)
– – – – – – – – – – desgleichen von einer Schicht (*s*) (linke Skala)
Stark ausgezogener Teil der *x*-Achse: Gebiet der Selektivreflexion

Fig. 8

vermittels *unelastischer Stöße* ab, die wir vernachlässigt haben. Aus dem Gelingen der Versuche von Rupp ist zu schließen, daß diese Absorption eher von etwas *geringerer* Größenordnung ist als der durch Selektivreflexion bedingte Intensitätsabfall. Wertet man andererseits die experimentelle Kurve der Intensität aus, die Davisson und Germer für die (331)-Reflexion (bei 54 Volt) gefunden haben, so findet man unter der Annahme, daß die Elektronen einfach proportional dem im Kristall durchlaufenen Weg absorbiert werden, daß 54-Volt-Elektronen etwa bis zur 6. Schicht in den Kristall eindringen. Doch sind hier Absorption durch unelastische Stöße, Intensitätsabfall durch Selektivreflexion und Störung durch inhomogene Einfallsrichtung verquickt und außerdem nimmt die Eindringungstiefe sicher sehr stark mit der Elektronenenergie ab.

In unserer Theorie der Elektronenbeugung *fehlen* noch *zwei* wichtige Faktoren, die bei exakten *Intensitätsberechnungen* in Rücksicht gezogen werden müßten: Der Einfluß der *Temperaturbewegung* der Atome, der nach Aussage des Experiments und nach den Erfolgen der Houstonschen Theorie der Leitfähigkeit zu schließen[1]), sich in ähnlicher Weise geltend macht wie der Debyefaktor bei Röntgeninterferenzen; sowie die *unelastischen* Stöße, durch welche das Elektron aus der Zahl der mit ursprünglicher Geschwindigkeit bewegten ausscheidet, und die Intensität des reflektierten Strahls vermindert wird. Das Studium dieser beiden Erscheinungen wäre insbesondere auch für eine Theorie des *kontinuierlichen Untergrundes* bei den Versuchen von Davisson und Germer erforderlich.

Hiervon abgesehen, scheint die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment, soweit die Effekte überhaupt beobachtbar sind, recht gut: Der *Brechungsindex* hat den theoretisch zu fordernden Gang mit der Wellenlänge, und das aus dem Brechungsindex zu gewinnende *mittlere Potential* ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten. Auch das *Auflösungsvermögen* ergibt sich von der beobachteten Größenordnung. Das *Reflexionsvermögen* hat zwar einen wahrscheinlich anmutenden Wert, ist aber noch nicht exakt mit dem Experiment vergleichbar. Die *Verschiebung* der selektiv reflektierbaren Wellenlängen infolge des Mitwirkens des Potentialverlaufs bei der Bestimmung ihrer Größe ist — neben Versuchsfehlern — für die *Schwankungen* des aus den Versuchen berechneten Wertes von V_0 um seinen Mittelwert verantwortlich zu machen. Für einen exakten numerischen Vergleich muß eine verbesserte Berechnung der Atomfelder vorgenommen werden. Über die höheren Fourierkoeffizienten des Potentials läßt sich aus den Versuchen nichts Bindendes aussagen, dagegen ist eines der *wichtigsten Ergebnisse* der Theorie die *Bestimmung der Austrittsarbeit* W_a des Richardsoneffekts.

Hrn. Prof. Sommerfeld möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die dauernde Anteilnahme und Förderung bei ihrem Fortgang meinen tiefsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Nach der Wellenmechanik wird die von Davisson und Germer, Rupp, Thomson usw. beobachtete Beugung von

1) W. Houston, Ztschr. f. Phys. 48. S. 449. 1928.

Elektronen an Kristallen behandelt. In erster Näherung kann die beobachtete Diskrepanz zwischen Röntgenstrahl- und Elektronenbeugung durch einen Brechungsindex erklärt werden. Aus den beobachteten Brechungsindizes kann für Nickel auf ein beschleunigendes Potential $V_0 = 14{,}8$ Volt geschlossen werden, welches der Kristall auf Elektronen ausübt (§ 1). Die Dynamik des Feldes der de Brogliewellen im Kristall (§ 2) und die Bedingungen an seiner Oberfläche (§ 3) werden entwickelt. Mit der vereinfachenden Annahme, daß außer dem Primärstrahl nur *ein* starker Interferenzstrahl auftritt (§ 4), läßt sich die Dispersionsgleichung aufstellen. Aus ihr läßt sich, in weitgehender Analogie zur Ewaldschen dynamischen Theorie der Röntgenreflexionen, die genauere Lage der Reflexionsmaxima und das „Auflösungsvermögen" des Kristalls (§ 5) sowie die reflektierte Intensität (§ 6) bestimmen. Sodann wird die Näherung noch einen Schritt weitergetrieben (§ 7).

Es werden auf Grund der entwickelten dynamischen Theorie der Elektronenbeugung die charakteristischen Abweichungen gegenüber der Röntgenreflexion erörtert (§ 8). Im Zusammenhang mit dem gegenüber Röntgenstrahlen gleicher Wellenlänge sehr geringen Durchdringungsvermögen weicht die Elektronenbeugung von der Röntgenbeugung in charakteristischer Weise ab. Auch die Auslöschungsgesetze der Röntgenreflexionen können unter gewissen Umständen durchbrochen sein. § 9 behandelt den von Davison und Germer realisierten Fall der Reflexion in mehreren zum einfallenden Strahl symmetrischen Richtungen. Das für den Brechungsindex verantwortliche mittlere beschleunigende Potential des Kristalls auf die Elektronen wird auf Grund wellenmechanischer Annahmen über die Struktur der Kristallatome auf rein theoretischem Wege nahezu in derselben Größe gefunden, wie es aus den Versuchen folgt (§ 10). Die Beziehung zur Austrittsarbeit beim Richardsoneffekt wird erläutert. Sodann werden die Fourierkoeffizienten des Potentialverlaufs (§ 11) und schließlich mit ihrer Hilfe in einem Beispiel die numerischen Werte des Reflexions- und Auflösungsvermögens usw. berechnet (§ 12). Die Versuchsergebnisse stehen damit in befriedigender Übereinstimmung.

Lebenslauf

Ich wurde am 2. Juli 1906 als Sohn des Universitätsprofessors Albrecht Bethe in Straßburg im Elsaß geboren. In Kiel, wohin mein Vater 1911 einen Ruf erhielt, machte ich von 1912 bis 1915 eine private Vorschule durch. 1915 siedelte mein Vater nach Frankfurt a. M. über. Bis auf eine Unterbrechung von $1\,^1/_2$ Jahren, während deren ich mich zur Erholung in Kreuznach aufhielt, besuchte ich das Goethe-Gymnasium in Frankfurt a. M., das ich Ostern 1924 mit dem Reifezeugnis verließ. Die ersten vier Semester verbrachte ich in Frankfurt mit dem Studium der Physik, Mathematik und Chemie. Im Frühjahr 1926 wandte ich mich nach München und beschäftigte mich vorzugsweise mit theoretischer Physik.

Meinen Lehrern, insbesondere Herrn Geheimrat Sommerfeld, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Hans Bethe.